ÜBER EINIGE DERIVATE DER ZIMTSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

HEINRICH STEIGER

AUS BASEL.

□ □

BASEL

GASSER & CIE., BUCHDRUCKEREI

1914.

ÜBER EINIGE DERIVATE DER ZIMTSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

HEINRICH STEIGER

AUS BASEL.

□ □

BASEL

GASSER & CIE., BUCHDRUCKEREI

1914.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0015

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 24. April 1914.

H. Rupe, Dekan.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. H. Rupe für das rege Interesse, mit welchem er den Gang der Arbeit verfolgt hat und für die wertvollen Ratschläge, die er mir zu Teil werden ließ, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

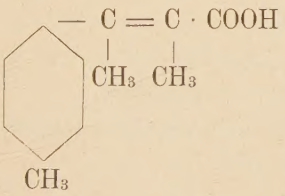
Basel, April 1914.

Einleitung.

Meine Aufgabe war ursprünglich, neues Material zu beschaffen zur Untersuchung des Einflusses der ungesättigten Reste auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen; und zwar sollten speziell noch einige Menthylester von substituierten Zimtsäuren dargestellt werden: so der Menthylester der α β Dimethylzimtsäure, wo zwei positive Gruppen an der in α β Stellung befindlichen Doppelbindung stehen, und dessen Hydroderivat, den Dimethylhydrozimtsäurementhylester. Es wäre interessant gewesen, die Schwächung des Drehungsvermögens zu beobachten, welche der Eintritt der zweiten positiven Gruppe hervorruft gegenüber dem schon untersuchten Menthylester der monosubstituierten Zimtsäure und die nochmalige Schwächung bei Aufhebung der Doppelbindung.

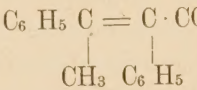
Die Synthese der α β Dimethylzimtsäure ist mir gelungen. Dagegen konnte der Menthylester nicht in der zu optischen Untersuchungen nötigen Reinheit erhalten werden. Die Dimethylzimtsäure gab jedoch durch ihr Vorkommen in zwei isomeren Formen und deren Eigenschaften Anlaß zu andern interessanten Untersuchungen, so daß ich auf das Studium des optischen Verhaltens verzichtet habe.

Geglückt ist mir auch die Darstellung eines parasubstituierten Homologen, der Trimethylzimtsäure oder α β Dimethyl p tolylacrylsäure:

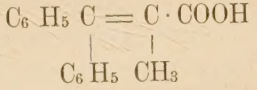


Von beiden Säuren habe ich ferner die Ester und die Hydroderivate erhalten, von der Dimethylzimtsäure auch das Dibromid und das Salzsäureadditionsprodukt.

Außer diesen methylierten Zimtsäuren hätte eine Reihe α phenylierter Zimtsäuren dargestellt werden sollen, darunter die α Phenyl β methylzimtsäure

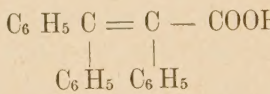


als Gegenstück zu der α Methyl β phenylzimtsäure



welche von Rupe und Fiedler[1]) dargestellt und untersucht worden ist.

Sodann wollte ich versuchen, die schon bekannte Diphenylzimtsäure oder Triphenylacrylsäure[2])



auf bequemere und ergiebigere Weise darzustellen. Ihr Menthylester hätte spezielles Interesse geboten wegen der Häufung der Phenylreste.

Durch die Synthese dieser α phenylierten Säuren wäre die Methode von Saytzeff-Reformatzky ausgedehnt worden auf die Verwendung von arylierten Halogenfettsäureestern, während sie bis jetzt fast ausschließlich zur Kondensation von rein aliphatischen Halogenfettsäureestern gedient hat. Trotz zahlreicher Versuche ist es mir leider nicht gelungen, diese beiden Säuren zu erhalten.

Schließlich habe ich noch die Darstellung des Acrylsäure-menthylesters versucht.

---

[1]) Rupe, Steiger und Fiedler, B. **47**, 63 (1914). Dissertation Fiedler, Basel 1912.

[2]) B. **28**, 799 (1895).

I. Teil.

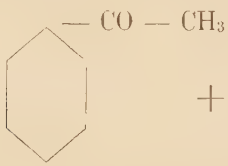
Über die $\alpha\beta$ Dimethylzimtsäure.

Theoretisches.

Zur Synthese der $\alpha\,\beta$ Dimethylzimtsäure

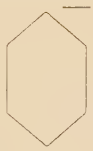
$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,C : C \cdot COOH \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3\;CH_3 \end{array}$$

benutzte ich folgenden, in letzter Zeit zur Darstellung solcher ungesättigten Säuren wiederholt[1]) beschrittenen Weg: nach der Methode von Saytzeff und Reformatzky[2]) wurde Acetophenon und Brompropionsäureester mit Hilfe von Zink zum α Methyl β methylphenylmilchsäureäthylester kondensiert.



$$+\ CH_3\,CH\,Br\,COOC_2\,H_5\ +$$

zu →



$$\begin{array}{l} -\,COH \cdot CH \cdot COOC_2\,H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

und daraus durch Wasserabspaltung der Ester:

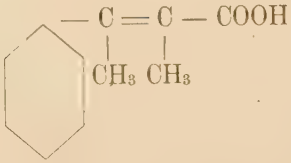
$$\begin{array}{l} -\,C = C \cdot COOC_2\,H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

---

[1]) Busolt, Diss., Basel 1909; Rupe, Steiger und Fiedler, B. **47**, 63 (1914).

[2]) Reformatzky, B. **28**, 2842 (1895).
Annalen, 314, 147, 151, 160 (1900).
323, 135, 138, 159 (1902).
343, 51 (1905), 347, 324 (1906).

und durch nachfolgende Verseifung die ungesättigte Säure gewonnen:



Da alle diese Operationen theoretisch nichts Neues bieten, so brauche ich sie nicht näher besprechen; *das interessante Neue bei der Synthese war, daß die Säure in zwei Modifikationen erhalten wurde, in einer festen und einer flüssigen.* Daß diese isomer sind, wird durch folgendes bewiesen:

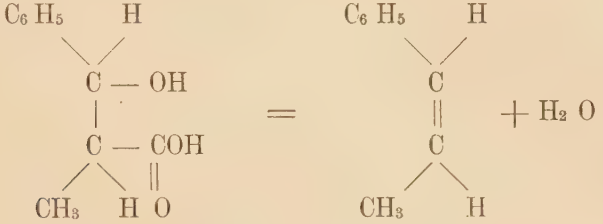
1. Ihre Zusammensetzung ist die gleiche.
2. Sie liefern die gleiche Hydrozimtsäure.
3. Das flüssige Isomere lieferte ein Salzsäureadditionsprodukt, das feste ein Dibromid von der geforderten Zusammensetzung.

Da der Bildungsweise nach Stellungsisomerie kaum in Frage kommt, so kann es sich hier nur um Stereoisomerie handeln.

Trotzdem theoretisch zwei Isomere zu erwarten sind, hat man bei den substituierten Zimtsäuren noch selten beide beobachtet und sicher festgestellt. P. Raikow[1]) hat, veranlaßt durch die abweichenden Literaturangaben über den Schmelzpunkt, die α Methylzimtsäure, $C_6H_5CH:C\cdot CH_3COOH$, untersucht und dabei zwei Säuren von verschiedener Kristallform beobachtet, welche sich auch durch ihren Schmelzpunkt unterschieden, und von denen sich die höher schmelzende beim Umkristallisieren in die niedriger schmelzende verwandelte, jedoch nicht umgekehrt. Dain[2]) hat diese Angaben

[1]) B. **20**, 3396 (1887).
[2]) C. **1897**, 349.

bestätigt und gefunden, daß die zugehörige Oxysäure sich bei der Wasserabspaltung (auf welchem Wege er die α Methylzimtsäure erhalten hatte) verschieden verhielt, je nachdem er ein wasserabspaltendes Mittel anwandte. Mit konzentrierter Schwefelsäure ging sie folgendermaßen vor sich:



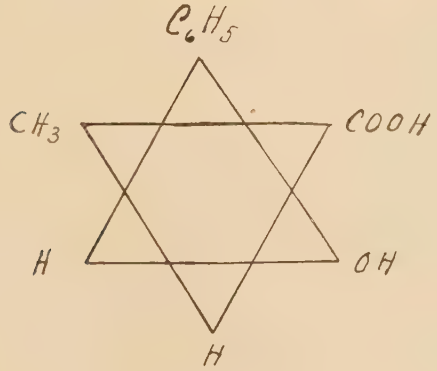
α Methyl β phenyl-oxypropionsäure

Methylstyrol

mit Acetylchlorid:

α Methylzimtsäure

Dain erklärt dieses Verhalten durch folgende dynamische Formel:



Methylstyrol

und gibt den beiden Modifikationen die Konfigurationsformeln:

$$\begin{array}{ccc} & & C_6H_5\ CH \\ & & \| \\ H_3C & — & C — COOH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & & C_6H_5\ CH \\ & & \| \\ COOH & — & C — CH_3 \end{array}$$

Schroeter[1]) hat β substituierte Zimtsäuren dargestellt nach einer ähnlichen Methode wie die von mir angewandte, nur benutzte er statt bromierter Ester jodierte und statt Zink Magnesium. Den auf diese Weis erhaltenen β Phenylpropylhydracrylsäureester

$$\begin{array}{c} C_6H_5\ COH \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ C_3H_7 \end{array}$$

unterwarf er der alkalischen Verseifung und erhielt dabei statt der erwarteten β Phenylpropylhydracrylsäure direkt β Propylzimtsäure als öliges Produkt. Ein Teil davon schied sich kristallinisch aus und wurde als von derselben Zusammensetzung erkannt. Schroeter erhielt 75 % ölige und 25 % feste Säure. (Bei der von mir dargestellten Dimethylzimtsäure wurden 87 % flüssig erhalten.) Die flüssige Säure unterschied sich von der festen durch leichtere Löslichkeit in kaltem Ligroïn (was bei der öligen Dimethylzimtsäure ebenfalls zutraf) und durch viel größere Reaktionsfähigkeit des Silbersalzes gegenüber Jodmethyl. Die ölige ließ sich durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Eis in die feste Form umwandeln, was bei der Dimethylzimtsäure wegen Bildung des Indons nicht möglich war. Die Ester waren nicht verschieden; auch bei denen der Dimethylzimtsäure scheint dies der Fall zu sein. Schroeter konnte nicht entscheiden, ob struktur- oder stereoisomere Körper

---

[1]) Schroeter B. **40**, 1589 (1907).

vorlagen, d. h. ob eine der Säuren die stereoisomere Propylzimtsäure oder Propylidenzimtsäure vorstellt. Da bei der Methylgruppe solches nicht in Frage kommen kann, so ist es ziemlich sicher, daß bei meinen Dimethylzimtsäuren Stereoisomerie vorliegt.

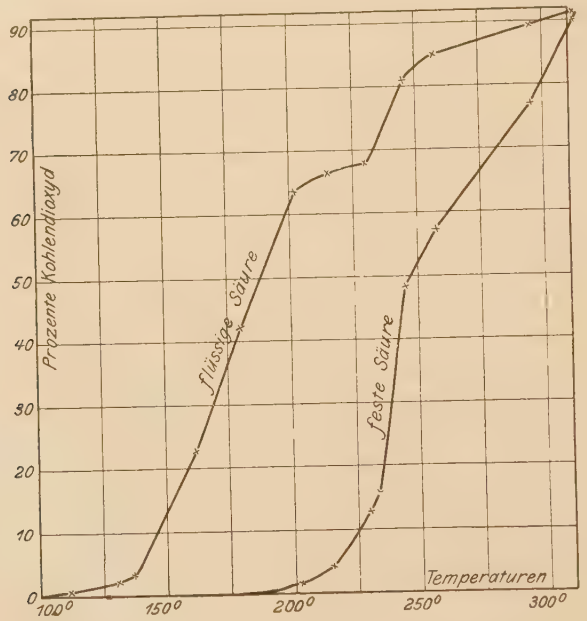
Meine beiden Modifikationen zeigten außer im Aggregatzustand und in der Löslichkeit einen weitern sehr interessanten Unterschied, welcher mir deutlich für Stereoisomerie zu sprechen scheint: *Das flüssige Isomere spaltet beim Erhitzen bedeutend leichter Kohlendioxyd ab als das feste.*

Ich habe die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds quantitativ für eine Reihe von Temperaturen bei gleicher Dauer der Erhitzung bestimmt und dabei festgestellt, daß die flüssige Säure bei wesentlich niedrigerer Temperatur anfängt sich zu zersetzen, wie man aus beigegebener Tabelle und Kurvenschema entnehmen mag.

Diskussion der Kurven.

Die Abspaltung von Kohlensäure zeigt sich zuerst bei der flüssigen Form in geringem Maße bei 111°, wird aber bei 131° bereits sehr deutlich: die abgespaltene Menge beträgt 2 % der theoretisch möglichen. Mit steigender Temperatur nimmt sie von da an rasch zu, bei 162° erreicht sie bereits 23 %, während sich die feste Säure bei dieser Temperatur noch gar nicht zersetzt. Bei 202° beträgt die Zersetzung der flüssigen Säure 63,5 %, bei der gleichen Temperatur fängt die Abspaltung von Kohlendioxyd bei der festen Form gerade an deutlich zu werden mit 2 %. Die Ausbeute an Kohlendioxyd nimmt dann zu, aber etwas langsamer als bei der flüssigen Form; von 230° an hingegen steigert sie sich sehr rasch und beträgt für 245° bereits 48,5 %. Dies ist aber immer noch viel weniger als bei der flüssigen Form,

welche bei diesem Punkt schon 80,7 % der theoretisch berechneten Menge liefert. Während die Zersetzung der festen Säure bei höhern Temperaturen rasch und regelmäßig fortschreitet, ist dieses, wie das Schema zeigt, bei der flüssigen Form nicht in dem Maße der Fall. Die Kurve nimmt vielmehr von 202° an einen ziemlich unregelmäßigen Verlauf und weist einige Knickpunkte auf, so bei 202°, bei 230° und bei 245°. Vielleicht ließe sich dies folgendermaßen erklären: Die flüssige Form enthält möglicherweise etwas feste gelöst. Die Zersetzung der wirklich flüssigen Säure nähme von 202° an langsamer zu als bis dahin, was in dem schwach ansteigenden Teil der Kurve bis 230° seinen Ausdruck fände. Hier nun würde die gelöste feste Form sich stärker an der Kohlensäureabspaltung beteiligen, woraus der steilere Anstieg der Kurve von 230—245° sich erklärte. Wenigstens fällt



Kohlendioxydabspaltung der Dimethylzimtsäure.

Temperatur	Flüssige Säure				Feste Säure			
	Menge der angewendeten Säure in g	Menge des abgespaltenen CO_2 in g	Theoretisch abspaltbare Menge CO_2 in g	Verhältnis des abgespaltenen CO_2 zum abspaltbaren in %	Menge der angewendeten Säure in g	Menge des abgespaltenen CO_2 in g	Theoretisch abspaltbare Menge CO_2 in g	Verhältnis des abgespaltenen CO_2 zum abspaltbaren in %
100°	2.1800	0.0010	0.5447	0.2				
111°	0.4453	0.0010	0.0113	0.9				
	1.2500	0.0020	0.3123	0.6				
131°	0.6968	0.0036	0.1741	2.1				
	0.9080	0.0050	0.2269	2.2				
137°	0.6072	0.0058	0.1517	3.8				
	0.7028	0.0059	0.1756	3.4				
162°	0.4776	0.0270	0.1195	22.6				
	0.6420	0.0376	0.1605	23.4				
180°	0.6652	0.0712	0.1662	42.8				
	0.5353	0.0568	0.1337	42.5	0.7914	0.0003	0.1978	0
202°	0.3892	0.0614	0.0972	63.1	0.6153	0.0024	0.1538	1.6
	0.5722	0.0913	0.1430	63.9	0.8216	0.0041	0.2053	2.0
215°	0.6432	0.1066	0.1607	66.3	0.4740	0.0048	0.1184	4.1
	0.7932	0.1284	0.1982	64.8	0.5293	0.0058	0.1323	4.4
230°	0.6685	0.1130	0.1670	67.6	0.4784	0.0151	0.1195	12.6
	0.6997	0.1197	0.1748	68.4	0.5622	0.0180	0.1405	13.1
233°	0.5238	0.0921	0.1308	70.4	0.5790	0.0243	0.1447	16.8
	0.6995	0.1234	0.1748	70.6				
245°	0.5289	0.1066	0.1322	80.7	0.5954	0.0716	0.1188	48.1
	0.5329	0.1080	0.1331	81.1	0.5744	0.0700	0.1435	48.8
257°	0.6226	0.1328	0.1555	85.4	0.5664	0.0822	0.1416	58.1
	0.7336	0.1562	0.1841	84.9	0.7166	0.1024	0.1791	57.2
295°	0.7420	0.1660	0.1854	89.5	0.5958	0.1307	0.1489	87.8
	0.8267	0.1856	0.2066	89.9	0.6374	0.1388	0.1593	87.2
312°	0.9282	0.2120	0.2320	91.4	0.5640	0.1262	0.1409	89.5
	0.9160	0.2101	0.2290	91.7	0.5707	0.1292	0.1426	90.6

es auf, daß dieser steile Teil genau analog verläuft wie die Kurve der festen Säure in diesem Intervall. Oberhalb 300° geben beide Modifikationen ungefähr gleichviel CO_2 ab, nämlich zirka 91 % bei 312°.

Die, wenigstens bis 257°, bedeutend rascher verlaufende Kohlendioxydabspaltung bei der flüssigen Form läßt für diese eine Konfiguration zu, bei der jene Zersetzung begünstigt wird. Es ist dies zweifellos die Cis- oder Alloform, wo die negativen Gruppen benachbart sind:

$$\begin{array}{c} C_6H_5C \cdot CH_3 \\ \| \\ COOH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$

so daß für die viel schwieriger und langsamer sich zersetzende feste Säure die transform sich erübrigt

$$\begin{array}{c} C_6H_5C \cdot CH_3 \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot COOH. \end{array}$$

Analoge Fälle.

Ein ähnliches Verhalten zweier isomerer Modifikationen findet sich noch bei verschiedenen andern Säuren. *Michael*[1]) wollte die Behauptung von Wislicenus nachprüfen, wonach die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Silbersalzen gewisser β Halogensäuren nur dann stattfinden sollte, wenn Metall und Halogen plansymmetrisch zueinander sind. Es würde also leichter CO_2 abgespalten bei der Säure von folgender Konstitution:

$$\begin{array}{c} H - C - COOAg \\ \| \\ COOAg - C - Br. \end{array}$$

Da nun andererseits aus der Fähigkeit der Bromfumarsäure, viel leichter HBr abzuspalten als Brommaleïnsäure,

[1]) Michael, Journal f. pr. Ch. **52**, 312 (1895).

gefolgert wurde, daß in der Bromfumarsäure H und Br plansymmetrisch zueinander stehen müßten, als die Konfiguration:

$$\begin{array}{l} H\,C\,COOH \\ \quad\| \\ Br\,C\,COOH \end{array}$$

hätten, so ergäben sich für Bromfumarsäure zwei entgegengesetzte Konfigurationen. Michael hat darum zur Entscheidung der Frage quantitative Bestimmungen des bei 100° abgespaltenen Kohlendioxyds gemacht und dabei die Dauer der Einwirkung variiert. (Seine Bestimmungsmethode war ähnlich der meinigen, doch hatte ich bei Ausbildung derselben noch keine Kenntnis jener Arbeit.) Es zeigte sich, daß das brommaleinsaure Silber 4.3 mal leichter Kohlendioxyd abspaltet als das bromfumarsaure Salz. Michael schreibt allerdings die Kohlendioxydabspaltung der Bildung von Bromsilber zu, während sie in unserm Falle bei den freien Säuren eintrat und darum anders zu erklären ist. Das gleiche Verhältnis fand Michael übrigens auch bei bromcitrakon- und brommesaconsaurem Silber.

$$\begin{array}{l} COOAg - C - Br \\ \quad\| \\ COOAg - C - CH_3 \end{array}$$

Bromcitrakons. Silber.

$$\begin{array}{l} COOAg - C - Br \\ \quad\| \\ CH_3 - C \cdot COOAg \end{array}$$

Brommesaconsaures Silber.

Die maleïnoïde Form scheidet also jedesmal mehr ab als die fumaroïde, während eigentlich, wenn die Kohlendioxydabspaltung die Folge der Bromsilberbildung wäre, in der Tat das Gegenteil zu erwarten stünde.

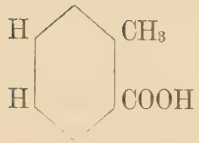
Nachdem nun bei der Dimethylzimtsäure die Bildung von Bromsilber nicht schuld an dem Zerfall sein kann und die cis- oder maleinoide Form auch leichter Kohlendioxyd abspaltet, scheint es wahrscheinlich, daß die Nähe der zweiten

negativen Gruppe $C_6 H_5$ respektive COOH an dem leichtern Zerfall der maleinoiden Säuren schuld ist.

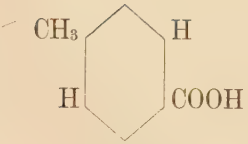
Schroeter[1]) hat die Zersetzlichkeit einer Reihe substituierter Zimtsäuren untersucht, indem er ebenfalls das Kohlendioxyd bestimmte, das bei der Zersetzung entstand. Er leitete es in Barytwasser und wog das gebildete Carbonat, nachdem er es abfiltriert und getrocknet hatte, eine Methode, welche natürlich unbequemer ist als die der Elementaranalyse nachgebildete. Schroeter hat seine beiden Isomeren der β Propylzimtsäure in bezug auf Kohlendioxydabspaltung nicht verglichen; ihn interessierte die wechselnde Zersetzlichkeit der *Homologen*.

Die Verschiedenheit in der Zersetzlichkeit *isomerer* Säuren wurde auch bei den Thiophenylcrotonsäuren[2]) bestimmt. Von den beiden β Thiophenylcrotonsäuren: gibt die Verbindung vom Schmelzpunkt 157° CO_2 ab bei 157°, die Verbindung vom Schmelzpunkt 176° CO_2 ab bei 176°. Dieser Fall ist noch interessant darum, weil hier wie bei der Dimethylzimtsäure die Verbindung mit dem niedrigeren Schmelzpunkt zuerst Kohlendioxyd abspaltet. Bei den α Verbindungen liegt die Sache allerdings anders: Die Säure vom Schmelzpunkt 86° spaltet CO_2 ab bei 150° (reichlich), die Säure vom Schmelzpunkt 80° spaltet CO_2 ab bei 160° (langsam). Nun wird Crotonsäure nach Wislicenus als Cis-, Isocrotonsäure als Transverbindung aufgefaßt. Doch ist man neuerdings auch zu einer gegenteiligen Annahme gelangt, und zwar auf Grund von Analogieschlüssen[3]): Der Benzolring kann ja als äquivalent mit einer Doppelbindung angesehen werden. Es ergibt sich nun folgendes Verhältnis:

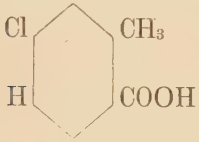
[1]) Schroeter B. **41**, 5 (1908).
[2]) Anthenrieth A. **254**, 222 (1898).
[3]) C. **1897** II 297.



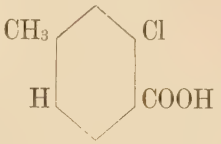
o Toluylsäure FP 102°



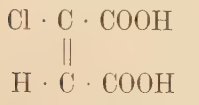
p Toluylsäure FP 176—177°



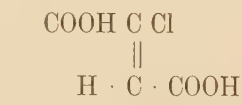
p Chlor o toluylsäure
FP 130°



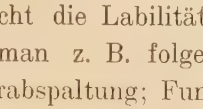
o Chlor p toluylsäure
FP 155°



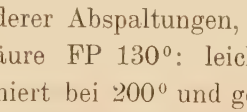
Isocrotonsäure FP 15.5°



Crotonsäure FP 72°



β Chlorisocrotonsäure
FP 59°



β Chlorcrotonsäure
FP 94,5°

Sieht man von der Kohlendioxydabspaltung ab und vergleicht die Labilität an Hand anderer Abspaltungen, so sieht man z. B. folgendes: Maleinsäure FP 130°: leichte Wasserabspaltung; Fumarsäure sublimiert bei 200° und geht dabei in Maleinsäureanhydrid über. o Phtalsäure FP 184° spaltet leicht Wasser ab, Terephtalsäure sublimiert unzersetzt. Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß die niedrigschmelzenden Isomeren die labilern und als Cis-Verbindungen aufzufassen sind. Dieser Satz erhält durch das Verhalten der Dimethylzimtsäure eine wesentliche Stütze.

Weitere Unterschiede der beiden Isomeren.

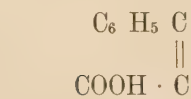
Es kommen noch verschiedene Punkte in Betracht, in denen sich Isomere unterscheiden können, so Löslichkeit, Affinitätskonstante.

Meistens sind die cis-Formen leichter *löslich*, was auch bei der Dimethylzimtsäure zutrifft, von der das flüssige Isomere in Ligroin leicht, das feste schwer löslich ist.

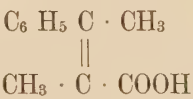
Die cis-Formen sind im allgemeinen die *stärkeren Säuren*. Dies scheint auch bei der Dimethylzimtsäure der Fall zu sein, wenigstens wenn man aus der Verseifungsgeschwindigkeit auf die Stärke einer Säure zurückschließen darf. Bei der Wasserabspaltung wird durch Verseifen lediglich die feste Säure gebildet, der Ester der flüssigen scheint also schwerer verseifbar zu sein. Es könnte das alleinige Entstehen der festen aber auch darauf zurückzuführen sein, daß die entstandene flüssige Säure sich in Styrol verwandelt hat, von dem eine relativ große Menge gefunden wurde.

Speziell in der Zimtsäurereihe liegt ein charakteristischer Unterschied zwischen cis- und trans-Säure darin, daß die cis-Verbindung *leicht Anilinsalze* bildet, was wohl auch mit der stärkern Säurenatur zusammenhängen dürfte. Es ist mir leider nicht gelungen, ein solches Salz zu erhalten.

Fasse ich nochmals alle Punkte ins Auge, Aggregatzustand, Kohlendioxydabspaltung, Löslichkeit, so darf ich doch wohl ohne Willkür der flüssigen Säure die cis-, der festen die Transform zuerteilen.



cis α β Dimethylzimtsäure
ölig, spaltet leicht CO_2 ab.



trans α β Dimethylzimtsäure
kristallisiert FP 110°
spaltet bei viel höherer
Temperatur CO_2 ab.

Geschichtliches zur Isomerie der Zimtsäure.

Im folgenden möchte ich noch eine gedrängte Übersicht geben über die Isomeren der Zimtsäure selbst, und die Theorien, die aufgestellt worden sind.

Entstanden unter dem Einflusse der Abhandlung Vant' Hoffs vom Jahre 1887: „Dix années dans l'histoire d'une théorie" erschien im gleichen Jahre die Schrift von J. Wislicenus „Über die räumliche Lagerung der Atome im Raum", in welcher zum erstenmal auch die Isomerie der Äthylenkörper eingehend behandelt wurde. Eine schöne Bestätigung schienen die darin aufgestellten Theorien zu finden, als Liebermann nicht lange darauf, mit Arbeiten über Exgonin beschäftigt, in den Nebenalkaloïden eine neue Zimtsäure entdeckte, welcher er den Namen Isozimtsäure gab. Sie hatte einen Schmelzpunkt von 58° und wich auch sonst in ihren Eigenschaften wesentlich von der altbekannten Zimtsäure ab. Bekanntlich konnte er dieselbe Säure, als er mehr davon darstellen wollte, nicht wieder erhalten, sondern er bekam eine höher (bei 68°) schmelzende Säure, welche er Allozimtsäure hieß. Sie zeichnet sich hauptsächlich durch die Bildung eines Anilinsalzes und leichte Truxonbildung vor der synthetischen Zimtsäure aus. Der Grund, warum Liebermann von da an immer wieder diese Allozimtsäure erhielt, liegt vermutlich in der Infizierung des Laboratoriums durch Keime dieser Säure. Später wurde von Michael[1]) eine weitere Zimtsäure erhalten bei der Reduktion von β Bromzimtsäure mit Zinkfeile und Alkohol. Aus dem entstandenen Gemisch mit Zimtsäure und Allozimtsäure wurde diese neue Isozimtsäure als schwer lösliches Bariumsalz isoliert. Die gleiche Säure hat auch Erlenmeyer sen.[2]) erhalten durch Umlagerung von

[1]) Michael, B. **34**, 3640 (1901).

[2]) B. **23**, 3130 (1890).

Allozimtsäure unter Einfluß von Bromzink in alkoholischer Lösung. Ihr Schmelpunkt wurde schließlich zu 42° festgesetzt. Die höher schmelzende Isosäure (58°) wurde von Erlenmeyer und Allen wiedergefunden, und zwar bei der Zerlegung des Brucinsalzes vom Schmelzpunkt 151°, welches aus der absolut alkoholischen Lösung zuerst auskristallisiert. Es waren also 1906 vier Modifikationen der Zimtsäure bekannt, die sich sicher durch Schmelzpunkt, kristallographische Ausbildung, Löslichkeit unterschieden und die Erlenmeyer alle für isomer hielt. Da zur Erklärung so vieler Isomeren die bisherige Theorie nicht ausreichte, stellte Erlenmeyer jun.[2]) eine neue Hypothese auf, worin er annahm, daß sich das eine Kohlenstoffatom mit den daran befindlichen Gruppen um die Doppelbindung als Achse dreht, wobei zwei gekreuzte und zwei parallele Stellungen eintreten könnten. Die synthetische Zimtsäure würde der einen parallelen Lage, die Isosäure von Erlenmeyer sen. (FP 42°) der zweiten parallelen Lage entsprechen, und die Allosäure stellte er sich als racemisches Gemisch von zwei Säuren vor, die den gekreuzten Lagen entsprechen würden, wovon die eine die Liebermannsche Isosäure vom Schmelzpunkt 58° wäre. Bei Begründung dieser Theorie stützte er sich auf die Tatsache, daß schon Zimtaldehyd mit Isodiphenyloxaethylamin zwei veschiedene Verbindungen gibt.

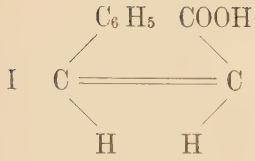
Einen andern Erklärungsversuch hat Baker[3]) gemacht. Ausgehend von einer Analogie bei den Cobaltamminen nimmt er für die Allozimtsäure eine sogenannte en-Form (I) an, für die Isosäure die ex-Form (II)

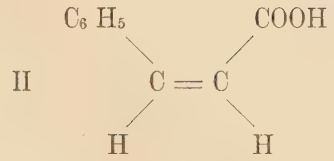
---

[1]) Erlenmeyer und Allen, B. **38**, 2562 (1905).

[2]) Erlenmeyer und Arnold, Ann. **337**, 329 (1904).

[3]) Baker, Chem. News 103, 102, C. **1911** II 983.





für die Zimtsäure als fumaroide Verbindung nimmt Baker ebenfalls ex-Form an. Die Annahme der en-Form für die Allosäure begründet Baker mit der größern Stabilität gegenüber der Isosäure und erklärt diese durch die geschütztere Lage der Doppelbindung. Ich teile diese Ansicht nur des historischen Interesses wegen mit.

Nelson und Falk[1]) nehmen, fußend auf der Corpusculartheorie von Thomson, an, die Kräfte zwischen den Atomgruppen seien gerichtete elektrische Kräfte und geben den Zimtsäuren folgende Formeln:

$$C_6H_5\,CH \rightleftarrows CH\,COOH$$
$$C_6H_5\,CH \rightleftarrows CH \cdot COOH$$
$$C_6H_5\,CH \rightleftarrows CH \cdot COOH.$$

Diese Formeln erklären aber nur drei Isomere, während ja vier angenommen werden, ein trans- und drei cis-Verbindungen.

Betrachten wir überhaupt die Eigenschaften der vier Isomeren, so ergibt sich, daß sich einerseits die synthetische Zimtsäure sehr stark von den drei andern unterscheidet, daß aber zwischen diesen die Unterschiede relativ gering sind, was sich schon im Schmelzpunkt kundgibt. Es sind daher starke Zweifel aufgetaucht, ob die drei cis-Formen überhaupt als Isomere aufzufassen seien.

So glaubte *Biilmann*[2]) den sichern Nachweis erbracht zu haben, daß die drei cis-Säuren chemisch identisch seien und

[1]) Nelson und Falk, C. **1909** I 1690.
[2]) Biilmann, B. **42**, 182 (1909).

sich nur kristallographisch unterschieden, also als trimorphe Modifikationen derselben Säure aufzufassen seien. Er zeigte nämlich, daß man jede dieser Säuren in eine der andern überführen kann durch Schmelzen und Impfen der gekühlten Schmelzen mit einem Kristall der Säure, die man erhalten will, wobei vollständig steril zu arbeiten ist.

Beobachtungen von Jul. Meier[1]) und Stobbe und Reuß[2]) schienen der Auffassung Biilmanns recht zu geben, insbesondere da letztere auch Gleichheit von Leitfähigkeit und Lichtabsorption feststellen.

Einige Widersprüche, die Stobbe[3]) in den Arbeiten verschiedener Forscher fand, veranlaßten ihn jedoch, die Frage, ob Isomerie oder Polymorphie vorliege, nochmals zu untersuchen und er ist dabei zur Überzeugung gekommen, „daß die drei Isosäuren aus der Quarantaine der Isomerieverdächtigen in die Klasse der wahren Isomeren zu entlassen seien", und zwar wegen der Ungleichheit der Lösungen und Schmelzflüsse, der Ungleicheit der Gemische der Lösungen und der Schmelzflüsse und der Gesetzmäßigkeit der Umwandlung fest-flüssig und fest-fest. Doch ist damit noch nicht erklärt, warum zwischen der synthetischen einerseits und den drei cis-Verbindungen andererseits ein so viel größerer Unterschied besteht, als zwischen den drei cis-Verbindungen unter sich. Die alte Auffassung von cis-trans-Isomerie hat daher immer noch manches für sich.

Im folgenden will ich noch zusammenstellen, womit die cis- und die trans-Konfiguration für die eine und andere Klasse der Verbindung begründet wird.

Einerseits ergab sich aus physikalischen Konstanten,

---

[1]) B. **44**, 2966 (1911).

[2]) B. **44**, 2735 (1911).

[3]) Ann. **402**, 187 (1914).

Verbrennungswärme [1]) und Leitvermögen das Verhältnis Allozimtsäure : Zimtsäure = Erukasäure : Brassidinsäure = Ölsäure : Elaidinsäure = Angelikasäure : Tiglinsäure, also nach unserer heutigen Auffassung cis : trans, nach der im Jahre 1892 herrschenden trans : cis.

Nach physikalischen und chemischen Beziehungen ergab sich andererseits eine große Analogie von Allozimtsäure zu Maleinsäure, Zimtsäure zu Fumarsäure, so daß sich das Verhältnis ergab: Zimtsäure : Allozimtsäure = Fumarsäure : Maleinsäure = trans : cis.

Im Bestreben, einen direkten Beweis für die Konfiguration der Zimtsäuren zu finden, hat Liebermann [2]) die Synthese der Zimtsäure aus Benzalmalonsäure nach Claisen, Crismer und Fittig untersucht. Die Benzalmalonsäure besitzt unzweifelhaft die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ \| \\ COOH \cdot C \cdot COOH \end{array}$$

und geht beim Erhitzen auf 195° quantitativ über in:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ \| \\ H \cdot C \cdot COOH \end{array}$$

Hierbei ist jedenfalls die dem Phenyl benachbarte CO_2 gruppe abgespalten worden (also ähnlich wie bei der Dimethylzimtsäure). Liebermann hat gezeigt, daß Allozimtsäure wohl auch entsteht, aber in bedeutend geringerm Maße. (Bei dieser Untersuchung hat Liebermann übrigens eine Beobachtung gemacht, die für uns spezielles Interesse hat: nämlich, daß Allozimtsäure bei 10 Minuten langem Erhitzen durchaus nicht

---

[1]) B. **25**, 90 (1892).

[2]) B. **26**, 1371 (1893).

ganz zersetzt wird, sondern noch zu $^7/_{10}$ ihres Gewichts zurückgewonnen werden konnte. Auch bei allen meinen Zersetzungen habe ich trotz einstündigem Erhitzen nie die ganze Säurenmenge zersetzen können, sondern immer einen Teil unverändert gefunden.) Die Tatsache, daß so überwiegend synthetische Zimtsäure entsteht, fällt jedenfalls schwer ins Gewicht bei der Einreihung der gewöhnlichen Zimtsäure in die trans-Reihe.

Ein anderer Beweis für die trans-Konfiguration hat dagegen in neuerer Zeit stark an Kraft eingebüßt: Aronstein und Hollemann[1]) haben Phenylpropiolsäure mit Zink und Eisessig zu gewöhnlicher Zimtsäure reduziert und darin einen Beweis erblickt für die maleinoide Konfiguration der synthetischen Zimtsäure. Sie stützten sich dabei auf die Voraussetzung, daß bei der Addition die neu hinzukommenden Atome oder Atomgruppen sich auf derselben Seite der Doppelbindung anlagern. Wie unbegründet diese Voraussetzung ist, zeigt z. B., daß Paal[2]) bei der Reduktion mit colloidalem Palladium und Wasserstoff ausschließlich Allozimtsäure erhalten hat. Auf die Unsicherheit derartiger Konfigurationsbestimmungen haben in neuerer Zeit verschiedene Autoren, z. B. E. Fischer[3]) hingewiesen. Das gleiche gilt für die Halogensubstitutionen.

Wesentlich überzeugender erscheinen mir die Beweise von Stoermer[4]), welche darauf beruhen, daß er eine sicher maleinoide kernsubstituierte Säure in die entsprechende Zimtsäure überführte. Durch Bestrahlung verwandelte er o Nitrozimtsäure in die Allosäure, reduzierte dieselbe durch Ferro-

---

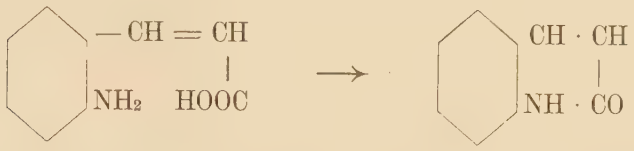
[1]) B. **22**, 1181 (1889).

[2]) Paal und Hartmann, B. **42**, 3930 (1909).

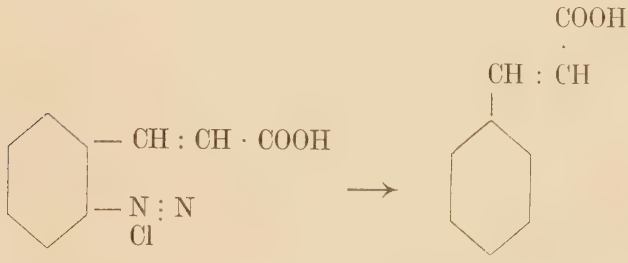
[3]) Ann. **386**, 374 (1911).

[4]) Stoermer & Heymann B. **45**, 3099 (1912).

salz und Alkali zu Alloaminozimtsäure. Diese ließ sich im Gegensatz zur gewöhnlichen o Aminozimtsäure sehr leicht in Carbostyril überführen und verriet dadurch die cis-Stellung der reagierenden Gruppen.



Diazotiert und verkocht man allo o Aminozimtsäure, so erhält man reines Cumarin im Gegensatz zur gewöhnlichen o Aminozimtsäure, wo Cumarsäure entsteht, welche nur auf Umwegen Cumarin liefert. Reduziert man die diazotierte allo o Aminozimtsäure mit unterphosphoriger Säure, so erhält man Isozimtsäure vom Schmelzpunkt 58° zum Unterschied von der gewöhnlichen Baeyerschen o Aminozimtsäure, welche sogenannte synthetische Zimtsäure, also das trans-Produkt liefert:



Liebermann[1]) hat aus der leichten Truxonbildung der Allozimtsäure im Gegensatz zu gewöhnlicher auf die cis-Konfiguration der Allosäuren geschlossen. Ebenso gibt nur die α Bromallozimtsäure ein Anhydroprodukt.

---

[1]) B. 31, 2095 (1898).

Bei den vier früher bekannten Modifikationen der Zimtsäure ist es nicht geblieben. Erlenmeyer jun. ist es gelungen, sowohl synthetische als Storaxzimtsäure weiter zu zerlegen.

Aus synthetischer Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133° erhielt er Storaxzimtsäure und zwei sogenannte Heterosäuren, wovon sich die β Form von der β Storaxsäure unterscheidet im Schmelzpunkt, in den Eigenschaften ihrer Salze und Dibromide.

Riiber und Goldschmidt [1]) stellten den Unterschied zwischen Storax- und synthetischer Zimtsäure nochmals einwandfrei fest, schreiben jedoch die Verschiedenheit der Anwesenheit von Chlorzimtsäure in der synthetischen Säure zu, was Erlenmeyer jun. und Hilgendorf [2]) jedoch bestreiten und im Gegenteil an Isomerie festhalten. Die Heterosäuren erhielten sie auch aus den hochsiedenden Fraktionen von Zimtsäureäthylester.

Zu dieser großen Schar von Isomeren sollen sich nun auch noch trikline Säuren gesellen. Bestätigt sich die Selbstständigkeit aller dieser Säuren, so muß eine gründliche Revision der Äthylenisomerie vorgenommen werden. Doch wird wahrscheinlich die bisherige Anschauung von cis und trans kaum ihre Bedeutung ganz verlieren. Gerade der Unterschied in der Abspaltung von Kohlendioxyd bei so einfachen Substitutionsprodukten wie α β Dimethylzimtsäure, wo kein Halogen im Spiel ist, scheint mir dafür zu sprechen.

---

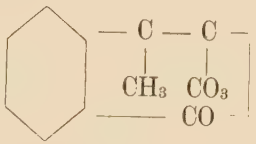
[1]) B. **43**, 453 (1910).

[2]) B. **43**, 955 (1910).

Theoretisches
zu den Derivaten der α β Dimethylzimtsäure.

Darstellung des Menthylesters.

Wir versuchten zuerst den meist begangenen Weg über das Chlorid und Umsetzung mit Menthol unter Mitwirkung von Pyridin nach der Methode von Rupe[1]). Bei der Bildung des Chlorids war jedoch die Ausbeute sehr schlecht. Es scheint sich das Indon gebildet zu haben.



Die gleiche Beobachtung machte Fiedler[2]), als er die α Methyl β phenylzimtsäure mit Thionylchlorid behandelte. Unter Bromwasserstoffabspaltung war Ringschluß eingetreten.

Ich versuchte dann die direkte Umsetzung des Äthylesters der Säure mit Menthol bei 150°, mit welcher Methode Lenzinger[3]) im hiesigen Laboratorium gute Erfahrungen gemacht hat, doch blieb der Erfolg in diesem Falle aus.

Bessere Ausbeute lieferte ein von Mc. Kenzie[4]) häufig gebrauchtes Verfahren, wonach die Säure selbst mit einem

[1]) Rupe, Ann. **327**, 171 (1903).
[2]) Fiedler, B. **47**, 63 (1914).
[3]) Lenzinger, Diss. 1913.
[4]) Mc. Kenzie, Soc. **89**, 382 (1906).

großen Überschuß an Menthol erhitzt wird unter gleichzeitigem Durchleiten von Chlorwasserstoff. Leider war der so gewonnene Menthylester nicht absolut halogenfrei.

Darstellung der α β Dimethylhydrozimtsäure.

Zur Hydrierung wandten wir die prächtige Methode von Paal-Skita an, welche darin besteht, daß man in die mit colloidalem Palladium versetzte Säurelösung Wasserstoff einpreßt. Sie bewährte sich auch in diesem Falle. Merkwürdigerweise trat bei der Hydrierung eine Erhöhung des Schmelzpunktes ein, und zwar um ca. 20°, während sonst im Gegenteil bei Absättigung der Doppelbindung der Schmelzpunkt sinkt. Synth. Zimtsäure schmilzt bei 133°, Hydrozimtsäure bei 48,7°, α Methylzimtsäure[2] „ „ 74°, Hydromethylzs. bei 37°, β Methylzimtsäure[2] „ „ 98,8°, Hydro β methylzs. bei 39°. Auch bei der von mir dargestellten α β p Trimethylzimtsäure trat durch die Reduktion eine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Die ungesättigte Säure schmilzt bei 162°, während die gesättigte schon bei 113—114° schmilzt.

Beide Isomeren der Dimethylzimtsäure lieferten das gleiche Produkt. Auch bei der zur Kontrolle vorgenommenen Reduktion mit Natriumamalgam wurde das gleiche Resultat erzielt.

Halogenadditionsprodukte.

Es wurden noch das Dibromid und das Salzsäureadditionsprodukt dargestellt. Beide Körper bieten jedoch theoretisch nichts Neues.

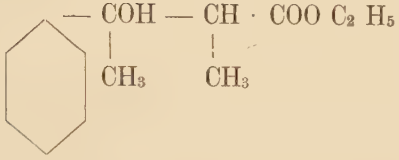
---

[1]) Paal und Gerum, B. **41**, 2273 (1908).

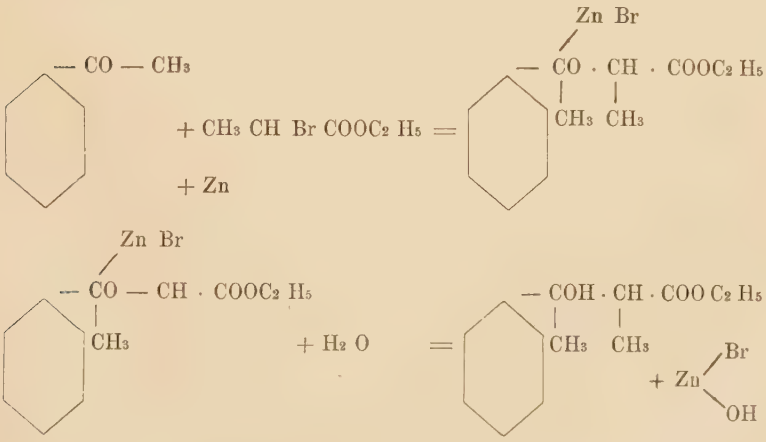
[2]) Diss. Busolt, Basel 1909.

Experimentelles.

1. Darstellung des α β Dimethyl β phenylmilchsäure-äthylesters.



Dieser Ester wurde nach der Methode von Saytzeff[1]) und Reformatzky dargestellt, und zwar aus Brompropionsäure-äthylester und Acetophenon mit Zink als Kondensationsmittel. Die Bildung geschieht nach folgenden Gleichungen:



[1]) B. **28**, 2842 (1895).

Es wurden molekulare Mengen der Reagenzien angewandt, Zink in kleinem Überschuß (für das Atomgewicht wurde 80 statt 65 gerechnet). Als Lösungsmittel diente natriumtrockenes Benzol.

Beispiel:

162 g Brompropionsäureäthylester;
70 g Zink;
110 g Acetophenon;
200 cm^3 natriumtrockenes Benzol.

Das Gemisch wurde in einem trockenen Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Reaktion sich durch starke Trübung bemerkbar machte, worauf sie sich ohne weiteres Erhitzen bis zu großer Heftigkeit steigerte und etwa 15 Minuten selbständig weiterging. Sodann wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter eisgekühlter Schwefelsäure tüchtig durchgeschüttelt, bis die Lösung vollständig klar wurde und sich dunkelbraun färbte. Dann wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser und nachher noch mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, dann wieder mit Wasser gewaschen, bis dieses vollständig neutral blieb. Die Benzollösung wurde mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, das Benzol auf dem Sandbad oder besser im Vacuum abdestilliert und der Rückstand der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Das dicke Öl hält Benzol stark zurück, weshalb es auf dem Wasserbad nicht ganz entfernt werden kann. Das Produkt darf keine Mineralsäure enthalten, da sonst beim Erhitzen Wasser abgespalten wird.

Die Destillation lieferte 150 g Oxyester vom Siedepunkt 142—144° bei 11—12 mm Druck. Die Reindestillation ergab einen Siedepunkt von:

139—140° bei 9 mm,
141° bei 11 mm,
142—143° bei 12 mm,
144—145° bei 13 mm.

Die erhaltene Menge Dimethylphenylmilchsäureester entspricht einer Ausbeute von 75% der theoretisch möglichen.

Der Ester stellt eine wasserklare, farblose Flüssigkeit dar.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1009 g Substanz lieferten 0,2606 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3$: (Molekulargewicht: 222,14).

C = 70,23% H = 8,16%
Gefunden C = 70,44% H = 8,05%

2. Darstellung des α,β Dimethylzimtsäureäthylesters.

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - COOC_2H_5$$

Dieser ungesättigte Ester entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Dimethylphenylmilchsäureester.

$$C_6H_5\,\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}OH \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H \cdot COOC_2H_5 \quad = \quad C_6H_5\,\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} \cdot COOC_2H_5 \quad + H_2O$$

Die Wasserabspaltung wurde durch sechsstündiges Kochen mit technischer 85%iger Ameisensäure bewirkt, und zwar wurden für 1 Volum Ester 2 Volumina Ameisensäure angewandt. Das Reaktionsprodukt, welches sich während des Erhitzens stark getrübt hat, wurde mit Wasser verdünnt und mit Soda die Säure etwas abgestumpft. Dann wurde mit Äther geschüttelt und der Ätherauszug mit Sodalösung geschüttelt. Sobald die Ameisensäure vollständig neutralisiert war, fiel beim Ansäuren der folgenden Portionen Sodalösung, mit denen

geschüttelt worden war, eine feste Säure aus, welche sich als Dimethylzimtsäure erwies und durch nebenhergehende Verseifung entstanden ist. Das Schütteln mit Sodalösung wurde fortgesetzt, bis diese sich beim Ansäuren nicht mehr trübte. Dann wurde die Ätherlösung noch mehrmals mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde bei der Vacuumdestillation der Ester vom Siedepunkt 128—132°[1]) isoliert. 50 g Oxyester lieferten 22 g ungesättigten Ester, was einer Ausbeute von 48% entspricht. Dazu kommen noch ca. 3 g feste Säure, welche 3,4 g Ester entsprechen, wodurch die Ausbeute auf 55% steigt. Außerdem erhält man einen Teil unveränderten Oxyester zurück. Ein Teil der gebildeten Säure spaltet Kohlendioxyd ab, was wesentlich zu der schlechten Ausbeute an Dimethylzimtsäureester beiträgt. Ich kochte gewöhnlich sechs Stunden mit der Ameisensäure; länger zu erhitzen empfiehlt sich nicht, da dann sehr viel Säure in Dimethylstyrol übergeht. Auch die Verarbeitung größerer Mengen erwies sich nicht als vorteilhaft. Da die Siedepunkte von Oxyester und ungesättigtem Ester sehr nahe beieinander liegen, so muß der Dimethylzimtsäureester mindestens dreimal fraktioniert werden, um ihn frei von Oxyester zu erhalten. Er zeigte dann den

Siedepunkt 129,5—130° bei 12 mm,

und stellt ein gelbes Öl dar, das auch nach oftmaligem Destillieren, selbst unter Beifügung von Tierkohle, seine Farbe nicht im geringsten änderte.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2622 g Substanz lieferten 0,7329 g CO_2 und 0,1882 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2$ (Molekulargewicht 204,13).

C = 76,42% H = 7,90%

Gefunden C = 76,23% H = 8,03%

[1]) Bei 12 mm Druck.

3. Darstellung der Dimethylzimtsäure.

$$C_6H_5C = C \cdot COOH$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad$$
$$\quad\;\; CH_3 \; CH_3$$

Die Verseifung des Esters wurde durch Kochen mit Kalilauge (1 Teil Kalilauge 1 : 1 und 2 Teile Wasser) vorgenommen. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert, mit Soda wieder alkalisch gemacht, von ausgeschiedener Kieselsäure abfiltriert, ausgeäthert zur Entfernung organischer Verunreinigungen, dann unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Bei dieser Operation scheidet sich die Säure stets als Öl ab, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Sie wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung zur Entfernung von etwa beigemengter Schwefelsäure mit aufgeschlemmtem Bariumkarbonat geschüttelt und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Äther wurde dann verdampft und die letzten Reste im Vacuum unter Durchleiten von trockener Luft entfernt, worauf ein gelbes Öl übrig blieb.

Manchmal sofort, mitunter erst nach mehrtägigem Stehen bildeten sich in dem Öl nadelförmige Kristalle, die sich vermehrten, bis nach einiger Zeit ein Kristallbrei vorlag. Es wurde jeweilen mindestens eine Woche stehen gelassen (ob in der Kälte oder bei Zimmertemperatur, erwies sich als irrelevant) und dann über Asbest abgesaugt. Die feste Säure wurde auf Ton getrocknet. Die flüssige Säure schied dann auch nach mehrmonatlichem Stehen, ja sogar nach einem Jahr keine weitere feste Säure ab, selbst wenn mit Kristallen der festen geimpft wurde.

In einem Fall wurden aus 27 g Ester 20 g Kristallbrei erhalten entsprechend 86 % der berechneten Menge, in einem

andern aus 23 g Ester 16,4 g Kristallbrei = 82% der berechneten Menge.

18 g des ersten enthielten: 15,5 g flüssige Säure = 86%
2,5 g feste Säure = 14%

15 g des zweiten enthielten: 13,2 g flüssige Säure = 88%
2,7 g feste Säure = 12%

Aus Ligroin umkristallisiert, zeigte die feste Modifikation denselben Habitus und Schmelzpunkt, wie die bei der Wasserabspaltung gewonnene.

Feste Modifikation.

Die feste Säure stellt prachtvolle seideglänzende Nadeln von bis zu 1 cm Länge dar. In Alkohol und Äther leicht löslich, in heißem Wasser beträchtlich, in kaltem sehr wenig, in heißem Ligroin ziemlich leicht löslich, in kaltem wenig. Vor dem Schmelzen erweicht sie etwas; bei sehr langsamem Erwärmen schmilzt sie bei 110°, bei etwas rascherem bei 112—113°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit prächtiger tiefblauer Farbe.

Analysen der festen Säure, bei der Wasserabspaltung mit Ameisensäure aus dem Oxyester gewonnen.

I 0,1450 g Substanz lieferten 0,3980 g CO_2 und 0,0914 g H_2O
II 0,1288 g Substanz lieferten 0,3542 g CO_2 und 0,0824 g H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$ (Molekulargewicht = 176,10).

	C = 74,96%	H = 6,87%
Gefunden	I C = 74,86%	H = 7,05%
	II C = 75,00%	H = 7,15%

Analysen der festen Säure, durch Verseifung gewonnen.

I 0,1646 g Substanz lieferten 0,4530 g CO_2 und 0,1046 g H_2O

II 0,1017 g Substanz lieferten 0,2805 g CO_2 und 0,0622 g H_2O

Berechnet	C = 74,96 %	H = 6,87 %
Gefunden	I C = 75,06 %	H = 7,10 %
	II C = 75,22 %	H = 6,84 %

Flüssige Modifikation.

Die rohe Säure stellt ein ziemlich dickflüssiges, klares, gelbes Öl dar, von angenehmem Geruch. In kaltem Ligroin ist es ziemlich leicht löslich.

Es wurde versucht, die Säure unter vermindertem Druck zu destillieren; sie zersetzte sich jedoch unter Kohlendioxydabspaltung bei einem Druck von 10—12 mm. Wir probierten dann Destillation im Hochvacuum und machten dabei merkwürdige Beobachtungen. Die Temperatur stieg bei $^1/_{10}$ mm Druck zuerst für kurze Zeit auf 118–120° und fiel von da an bis zum Schluß der Destillation, obgleich Druck und Badtemperatur konstant blieben. Der Hauptteil destillierte bei 114—107°. Eine nochmalige Destillation bei gleichem Druck zeigte 109—98°. Diese Fraktion, welche vollkommen farblos überging, ergab richtige Analysenresultate. Es kann sich also die Säure nicht zersetzt haben; ein Verlust von CO_2 hätte sich leicht bemerkbar gemacht. Vielleicht waren kleine Druckunterschiede im Spiel, die unser Manometer nicht anzeigte, aber auf die Siedetemperatur von großem Einfluß waren. Da die Beobachtungen bei verschiedenen Destillationen das gleiche ergaben, so fragt es sich doch, ob nicht irgendwelche Umwandlung vor sich ging.

Die *Analyse* ergab folgende Werte:

I. 0,2380 g Substanz lieferten 0,6540 g CO_2
und 0,1492 g H_2O

II. 0,1836 g Substanz lieferten 0,5040 g CO_2
und 0,1118 g H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:

C = 74,96% H = 6,87%

Gefunden I C = 74,94% H = 7,01%

II C = 74,84% H = 6,81%.

4. Unterschiede im Verhalten der flüssigen und der festen Modifikation beim Erhitzen.

Da bei dem Versuch, die flüssige Dimethylzimtsäure der Destillation zu unterwerfen, Kohlendioxydabspaltung beobachtet worden war, so wurde auch die feste Säure auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht und die interessante Tatsache gefunden, daß hier die Zersetzung erst bei viel höhern Temperaturen eintritt. Bariumhydroxyd wurde nicht getrübt, wenn die Gase aus dem auf 150° erhitzten Destillierkolben eingeleitet wurden. Ich habe daraufhin quantitative Versuche unternommen, wobei die Methode der Elementaranalyse als Vorbild diente.

Die Zersetzung wurde in einem Reagensglas vorgenommen, welches von einem Heizmantel aus Jenaerglas umgeben war. In diesem wurden geeignete Substanzen zum Sieden erhitzt, so daß die Dämpfe die untere Hälfte des Reagensglases umspülten und auf diese Weise auf konstanter Temperatur erhielten.

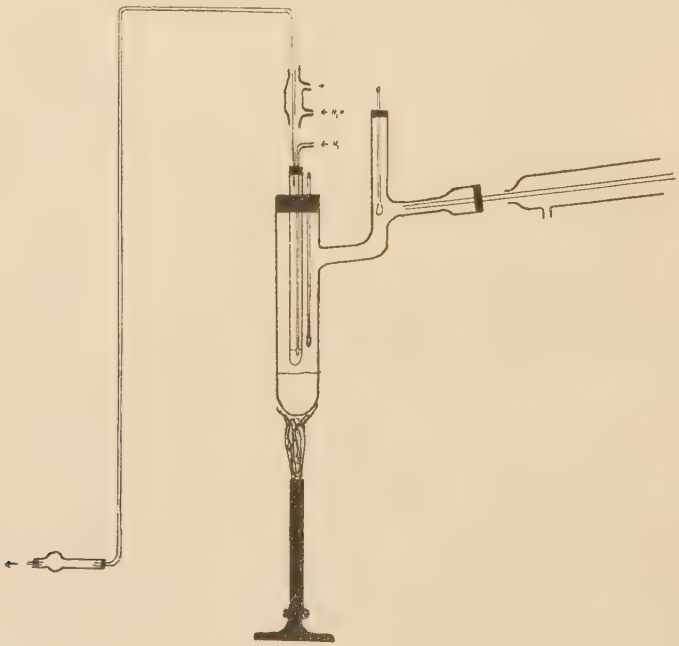
Folgende Körper wurden verwendet:

Körper	S.P. in der Literatur angegeben	S.P. beobachtet
Wasser	100°	100°
Toluol	111°	111°
Amylalkohol . . .	131,6°	131°
Xylol	138—139°	137°
Pseudocumol . . .	169°	162°
Anilin	182°	180°
Citronellal	205—208°	202°
Naphtalin	218°	215°
p Chloranilin . . .	231°	230°
Chinolin	237°	233°
Benzoësäure	249°	245°
Amylbenzoat . . .	260°	257°
α Naphtylamin . . .	300°	295°
Anthracen . . . . . (sehr unrein).	340°	312°

Die Temperaturen wurden für die niedrigsiedenden an dem Thermometer im seitlichen Ansatzrohr a beobachtet, für die hochsiedenden an einem Thermometer im Heizmantel selbst.

Um jede Oxydation auszuschließen, wurde die Zersetzung in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Das Reagensglas war zu diesem Zweck mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen eine Öffnung das Einleitungsrohr für Wasserstoff bis nahe an den Boden des Reagensglases geführt wurde. In der andern Öffnung steckte das Ableitungsrohr für die Gase, welches unmittelbar unter dem Stopfen endigte. Zur Kondensation der Dämpfe wurde dieses durch einen kleinen Kühler geführt und dann zu einem Rohr mit Glasscherben und Glaswolle, um etwa mitgerissene Flüssig-

keitsteilchen zurückzuhalten. Die Gase wurden dann noch durch ein Chlorcalciumrohr geleitet, damit im Zersetzungsgefäß und Röhren etwa befindliche Feuchtigkeit absorbiert würde und gelangten dann in einen Kaliapparat, wie er zur Elementaranalyse dient. Zum Schutz vor Feuchtigkeit von außen war das angeschliffene Röhrchen noch mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Der Wasserstoff wurde vor dem Durchleiten sorgfältig getrocknet.



Die Säure wurde im Reagensglas abgewogen. Die zu den Bestimmungen verwendete flüssige Säure war zur Vermeidung einer Umlagerung oder sonstigen Veränderung nicht im Vacuum destilliert, sondern aus besonders sorgfältig destilliertem Ester dargestellt und gut gereinigt. Trotz ihrer

gelben Färbung war sie genügend rein, wie folgende Analyse zeigt:

0,1854 g Substanz gaben 0,5082 g CO_2 und 0,1142 g H_2O

Gefunden C = 74,76% H = 6,89%
Berechnet C = 74,96% H = 6,87%.

Nachdem man sich durch Entzünden des aus dem Chlorcalciumrohr vor dem Kaliapparat ausströmenden Wasserstoffes von der Abwesenheit von Sauerstoff überzeugt und die ganze Apparatur auf Dichtigkeit geprüft hatte, wurde die Heizflüssigkeit zum Sieden erhitzt und von dem Moment an, wo die Dämpfe das Reaktionsgefäß umspülten, genau eine Stunde im Sieden erhalten. Es wurde meist eine deutliche Kohlendioxydentwicklung beobachtet, bei den hohen Temperaturen war sie stürmisch. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wurde noch zirka 20 Minuten Wasserstoff in etwas lebhafterem Tempo durchgeleitet, um alles Kohlendioxyd in die Kalilauge zu treiben. Der Wasserstoff im Kaliapparat wurde schließlich durch Luft verdrängt und nach der üblichen Wartezeit die Gewichtszunahme bestimmt. Diese gab die abgespaltene Menge Kohlendioxyd an.

Es wurde berechnet, wie viel die angewandte, auf $^1/_{10}$ mg abgewogene Menge Säure theoretisch Kohlendioxyd abspalten könnte und mit der gefundenen Menge verglichen. Das Verhältnis wurde in Prozent ausgedrückt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Da die gewogene Substanzmenge (Kohlendioxyd) zugleich auch die gesuchte ist, so machen sich die Versuchsfehler stark bemerkbar. Ich habe mich deshalb mit einer Differenzgrenze von 1% zwischen zwei Ermittlungen bei derselben Temperatur begnügt. Die Fehler würden auch geringer erscheinen, wenn die abgespaltene Menge Kohlendioxyd auf die angewandte Substanzmenge

bezogen würde, statt auf die theoretisch von dieser abspaltbaren Menge Kohlendioxyd. Die Bestimmungen scheinen mir aber so ein besseres Bild zu geben.

Beispiel einer Bestimmung.

0,5722 g flüssige Dimethylzimtsäure spalteten bei einstündiger Erhitzung auf 202° (Citronellal als Heizflüssigkeit) 0,0913 g CO_2 ab. Theoretisch könnten diese 0,5722 g Säure

$$\frac{0{,}5722 \cdot 44}{176{,}1} = 0{,}1429 \text{ g } CO_2$$

abspalten.

In Wirklichkeit spalteten sie 0,0913 g CO_2 ab, was 63,9 % der berechneten Menge ausmacht. — Für eine Temperatur habe ich auch eine Bestimmung bei längerer Erhitzungsdauer gemacht. Die feste Säure spaltet bei 257° zwei Stunden erhitzt 83 % der berechneten Menge ab, statt 57,6 % bei einstündigem Erhitzen.

Die Sicherheit der Bestimmungen nimmt für die höhern Temperaturen als 250° ab, da dann nicht nur der gebildete Kohlenwasserstoff destilliert, sondern auch die Säure, und diese, weil ziemlich zähflüssig, möglicherweise nicht vollständig in die Erhitzungszone zurückkehrt. So erkläre ich mir auch, warum trotz Erhitzens bis auf 312° immer noch zirka 10 % Säure unzersetzt übrig blieben. Höher ließ sich die Temperatur nicht mehr gut steigern, da dann der Stopfen allzusehr angegriffen wird.

Der Rückstand war bei der flüssigen Säure stets eine braune intensiv riechende Flüssigkeit. Wurde die feste Säure nur auf niedrige Temperaturen erwärmt, so erstarrte der Rückstand nach dem Erkalten zu einem gelb gefärbten Kristallkuchen; wurde sie auf höhere Temperaturen erhitzt, so war der Rückstand wie bei der flüssigen Säure.

Er wurde mit Äther aufgenommen und mit Sodalösung geschüttelt. Diese wurde abgetrennt und angesäuert, worauf in allen Fällen Säure ausfiel, und zwar schied sie sich für alle höhern Temperaturen als 162° fest aus, auch dann wenn flüssige Säure erhitzt worden war. Unter dieser Temperatur wird eben von der flüssigen Säure auch wenig zersetzt, so daß dabei befindliche feste Säure nicht auskristallisiert. Im übrigen weist der Umstand, daß immer feste Säure ausfiel, daraufhin, daß wahrscheinlich die flüssige Modifikation noch von der festen gelöst enthält, was der Verlauf der Kurven zu bestätigen scheint: Die Kurve der flüssigen Säure wird dort, wo die Kurve der festen steil ansteigt, ebenfalls steiler. Die aus der Sodalösung ausgeschiedene Säure wurde mit Äther aufgenommen und ihre Menge nach dem Verdampfen des Äthers bestimmt. Innerhalb der Versuchsfehler war sie gleich derjenigen, die, nach der gefundenen Menge Kohlendioxyd zu schließen, übrig bleiben sollte. Ihr Schmelzpunkt stimmte mit dem der festen Säure überein.

Die von Säure befreite ätherische Lösung des Rückstandes wurde gesammelt, mit Wasser gereinigt, der Äther abdestilliert und der Rückstand der Destillation unterworfen. Doch war seine Menge so klein, daß keine sichern Angaben über die Siedepunkte gemacht werden können. Er ging bei 10 bis 11 mm Druck in zwei Hauptteilen über, der eine bei 70 bis 75°, der zweite bei zirka 80°. Für Methopropenylbenzol

$$C_6H_5C(CH_3)=CH(CH_3)$$

gibt Klages[1]) den Siedepunkt 191 bis 193° bei gewöhnlichem Druck an, und beschreibt es als dünnflüssiges, angenehm

[1]) Klages, B. **35**, 264 (1902).

riechendes Öl. Ein Körper von diesen Eigenschaften konnte in ansehnlicher Menge isoliert werden aus dem Vorlauf bei der Destillation des Reaktionsproduktes von der Wasserabspaltung.

5. Darstellung des Esters aus dem Silbersalz der Säure.

Um zu sehen, ob sich vielleicht den beiden Modifikatonen entsprechend auch zwei Ester der Dimethylzimtsäure finden, habe ich versucht, die feste Säure zu esterifizieren, in der Annahme, der bei der Kondensation und nachfolgenden Wasserabspaltung entstandene Ester entspreche der flüssigen Säure.

Zu diesem Zweck wurden 5 g Dimethylzimtsäure mit Kalilauge neutralisiert. Das sehr leicht lösliche Kaliumsalz bildet, wenn man die Lösung beinahe vollständig verdunsten läßt, breite längliche Tafeln. Dieses wurde in das Silbersalz verwandelt, welches im Vacuum bis zur Staubtrockne gebracht 7,9 g wog, statt berechnet 8 g.

Das Silbersalz wurde mit 7 g Jodäthyl und 10 cm^3 absolutem Alkohol eingeschmolzen und im Wasserbad mehrere Stunden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt gründlich mit Äther ausgelaugt, dieser verdampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt stimmte genau mit dem früher gefundenen überein und der Ester war wieder hellgelb gefärbt.

6. Darstellung des Dibromides der Dimethylzimtsäure.

$$C_6H_5\,C\,Br - C\,Br\,COOH$$
$$\qquad\quad|\qquad\quad|$$
$$\qquad CH_3 \qquad CH_3$$

Feste Dimethylzimtsäure wurde in Chloroform gelöst und dazu unter Kühlung eine Lösung von Brom in Chloro-

form langsam zugegeben, bis die braune Färbung nicht mehr verschwand. Dann wurde das Lösungsmittel verdampft und das überschüssige Brom mit Bisulfit entfernt. Es blieb ein weißer Teig zurück, der allmählich unter Wasser erstarrte. Aus Ligroin umkristallisiert, bildete das Dibromid weiße Nadeln in Büscheln wachsend. Es schmilzt bei zirka 110° unter Zersetzung.

Analyse: 0,1732 g Substanz gaben 0,1930 g Ag Br entsprechend: 47,42 % Br.

Berechnet für $C_{11} H_{12} O_2 Br_2$ (Molekulargewicht 335,94) Br = 47,58 %.

7. Versuche zur Darstellung des Menthylesters der Dimethylzimtsäure.

a) Mit Hilfe des Säurechlorids.

Ich versuchte das Chlorid mittels Phosphortrichlorid darzustellen, die Reaktion erfolgte wohl, aber nach Entfernen des Phosphortrichlorides wurde das Chlorid dunkelbraun, gab einen starken Bodensatz und die Ausbeute war sehr schlecht.

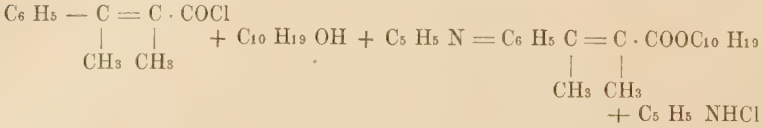
Wir versuchten dann seine Darstellung mit Hilfe von Thionylchlorid.

10 g Säure wurden mit dem vierfachen Überschuß der berechneten Menge Thionylchlorid, also 28 g behandelt. Es wurden jedoch nur zirka 4 g Chlorid vom Siedepunkt 130—133° bei 15 mm Druck erhalten statt wie berechnet 11 g, was einer Ausbeute von 36 % entspricht. Diese geringe Ausbeute ist der Bilduug von Indonderivaten zuzuschreiben.

Verwandlung des Säurechlorids in den Menthylester.

Die so erhaltenen 4 g Säurechlorid wurden in trockenem Benzol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 3 g Menthol

und 2,5 g chemisch reinem Pyridin ebenfalls in Benzol langsam zugetropft. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Nachdem die Hauptreaktion zu Ende war, wurde noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Sodann wurde zur Entfernung des salzsauren Pyridins das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, die Benzollösung abgehoben und Benzol und überschüssiges Menthol mit Wasserdampf übergetrieben. Der nicht flüchtige Ester wurde mit Äther aufgenommen, mit Soda geschüttelt, getrocknet, vom Äther befreit und im Vacuum destilliert. Ich erhielt zirka 2 g Ester vom Siedepunkt 198° bei 12 mm. Theoretisch sollte man zirka 6 g erhalten. Die Ausbeute ist also sehr schlecht.

Da man auf diese Weise nur 2 g Menthylester aus 10 g Säure erhält, so war diese Methode nicht gut brauchbar, um so mehr, als mir die Dimethylzimtsäure nur in geringer Menge zur Verfügung stand. Ich habe deshalb noch andere Esterifizierungsmethoden versucht, so

b) durch direktes Erhitzen im Dimethylzimtsäureester mit Menthol.

Doch hat diese Methode nicht zum Ziel geführt.

Bedeutend besser war die Ausbeute nach der Methode

c) *von Mac Kenzie*[1]).

5,5 g flüssige Säure wurden mit doppelt so viel Menthol als theoretisch nötig im Wasserbad erhitzt unter zeitweiligem Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff. Es fand reich-

[1]) Transact., Chem. Soc., 06. I., 382.

liche Wasserabscheidung statt. Die Mischung war nach siebenstündigem Erhitzen braun gefärbt, sie wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, dann mit Soda geschüttelt. Das Extrakt gab beim Ansäuern 1,5 g rohe *feste* Säure zurück. Dann wurde wieder mit Wasser gewaschen, das Menthol mit Wasserdampf vertrieben, mit Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther abdestilliert, und der Rückstand 4,7 g der Destillation unterworfen. Es wurde ein farbloser Ester vom Siedepunkt 198° bei 12 mm erhalten, der jedoch schwache Chlorreaktion zeigte.

Die Analyse ergab:

0,1211 g Substanz lieferten 0,3549 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.

Berechnet ist für $C_{21}H_{30}O_2$ (Molekulargewicht 314,24)

	C = 80,19 %	H = 9,65 %
Gefunden	C = 79,93 %	H = 9,57 %

8. Darstellung der hydrierten Dimethylzimtsäure α Methyl β phenylmethylpropionsäure.

$$C_6H_5\,CH(CH_3) - CH(CH_3) - COOH$$

a) Hydrierung mit Hilfe von Wasserstoff und colloidalem Palladium nach Paal-Skita[1]).

Es wurde sowohl die flüssige als die feste Säure hydriert. Die Säure wurde genau neutralisiert und mit einigen cm³ colloidaler Palladiumlösung, welche 0,5 g Palladium in 100 cm³ enthielt, versetzt. Diese Lösung war dargestellt worden durch Auflösen von Palladium in Königswasser, Abrauchen der

[1]) Paal und Gerum, B. **41**, 2273 (1908).

Säure, Aufkochen mit Wasser und Neutralisieren mit Soda, schließlich Dialysieren in Schläuchen von Collodium. Die zu reduzierende Lösung befand sich in einer Waschflasche mit eingeschliffenem Aufsatz, der mittels Bindfaden gut festgebunden war. Das Eintrittsrohr war mit einer großen Sicherheitskugel gegen das Zurücksteigen der Flüssigkeit versehen, das Austrittsrohr mit Schlauch und Quetschhahn und während des Schüttelns noch mit einem Glasstab fest verschlossen. Eine Berührung der Flüssigkeit mit dem schwefelhaltigen Kautschuk war auf diese Weise verhindert. Unter Schütteln wurde bei 1 At. Überdruck Wasserstoff eingepreßt. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe entnommen, angesäuert, sodaalkalisch gemacht und mit Permanganat auf Sättigung geprüft. Trat in der Kälte nach einigen Minuten keine Reduktion mehr ein, wurde die ganze Menge angesäuert, wieder sodaalkalisch gemacht, filtriert, die Säure ausgefällt, abgeknutscht und getrocknet, worauf der Schmelzpunkt 137° betrug. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin wurden schöne tafelige Kristalle erhalten, welche nunmehr bei 134° schmolzen. Bei weiterm Umkristallisieren sank der Schmelzpunkt auf 132° unter vorherigem Erweichen und blieb hier konstant. Die Kristalle hatten nadligen Typus angenommen. Ich habe beide Arten einer eingehenden kristallographischen Untersuchung unterziehen lassen. Herr cand. phil. W. Grenouillet war so liebenswürdig, dieselbe auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß sich die beiden Arten nur im Habitus unterscheiden. Beide Modifikationen waren permanganatbeständig. Am Schmelzpunkt fällt ferner auf, daß er etwa 20° höher liegt, als der der ungesättigten Säure, während bei der gewöhnlichen Zimtsäure der Schmelzpunkt der *ungesättigten* Säure bedeutend höher liegt, als der der Hydrozimtsäure.

Die Analyse ergab:

a) Hydrodimethylzimtsäure aus fester Säure:

0,1428 g Säure lieferten 0,3870 g CO_2 und 0,0997 g H_2O
entsprechend C = 73,91 % H = 7,82 %.

b) Hydrodimethylzimtsäure aus flüssiger Säure:

I 0,1534 g Substanz lieferten 0,4182 g CO_2 und 0,1068 g H_2O
II 0,1335 g Substanz lieferten 0,3640 g CO_2 und 0,0914 g H_2O

Gefunden I C = 74,35 % H = 7,78 %
II C = 74,36 % H = 7,66 %

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$ (Molekulargewicht 178,11)
C = 74,11 % H = 7,92 %

b) Hydrierung mit Natriumamalgam.

In der Kälte oder bei Zimmertemperatur war Natriumamalgam ganz ohne Einwirkung auf die Dimethylzimtsäure. Doch konnte 1 g der Säure mit dreiprozentigem Amalgam durch längeres Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad und andauerndem Schütteln vollständig reduziert werden, wobei ein 50facher Überschuß an Analgam nötig war. Der Schmelzpunkt betrug nach dem Umkristallisieren 137°.

Kristallographisches über die Hydrodimethylzimtsäure.

Von W. Grenouillet.

Zur Untersuchung lagen mir Kristalle der Hydrodimethylzimtsäure vor. Diese treten in zwei Ausbildungen auf, in einer dicktaflig-kurzsäuligen Modifikation mit gut ausgebildeten Kristallen und einer dünntafligen Modifikation.

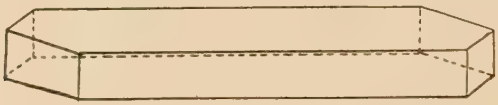
Beide Typen sind stark doppelbrechend, so stark, daß bei gekreuzten Nicols nur das weiß höchster Ordnung erscheint. Auch bei den Achsenbildern waren Farbenringe nur schwach zu sehen, so daß es unmöglich war, die optischen Richtungen festzulegen.

Immerhin ergab die optische Untersuchung für beide Modifikationen gerade Auslöschung und Zweiachsigkeit. Die Kristalle gehören demnach zum *rhombischen System.*

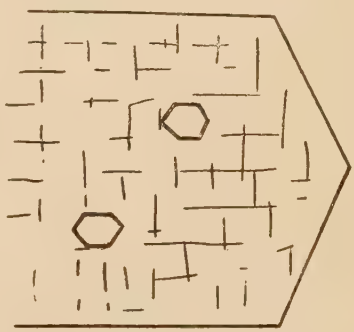
Was die Ausbildung der Flächen anbetrifft, so sind sie durchweg gewölbt und gekrümmt, so daß Goniometermessungen erfolglos blieben. Immerhin konnten die Winkel unter dem Mikroskop bis auf 1° genau bestimmt werden.

Die genauere Untersuchung beider Typen ergab:

1. Typus. Die dicktaflig-kurzsäuligen Kristalle sind bis 4 mm lang und 2 mm hoch. Da das System als rhombisch bestimmt wurde, nahm ich folgende Flächen an: Basis, Pinakoid und Prisma.



Als Basis (001) betrachtete ich die am stärksten ausgebildete Fläche. Sie zeigt Spaltrisse nach zwei zueinander senkrechten Richtungen. Ebenso zeigen sich Ätzfiguren mit den gleichen Flächen wie sie am Kristall auftreten.

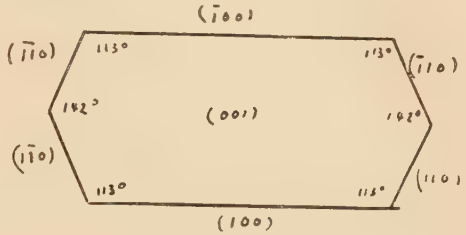


Basis mit Spaltrissen und Ätzfiguren

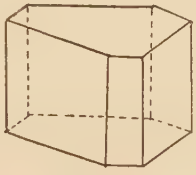
Das Makropinakoid (100) ist dann das Flächenpaar, das rechtwinklig sich kreuzende Spaltrisse nach der Basis und dem Brachypinakoid (010) besitzt.

Das Prisma (110) tritt ebenfalls an allen mir zur Beobachtung vorliegenden Kristallen.

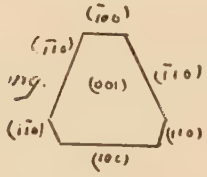
Regelmäßige Flächenausbildung



Nicht immer zeigen gleichwertige Flächen gleiche Ausbildung, oft ist abwechselnd eine der Pinakoid- und der Prismenflächen stark, die anliegenden schwach ausgebildet, so daß die Kristalle trigonalen Habitus erhalten.



Unregelmäßige Flächenausbildung.

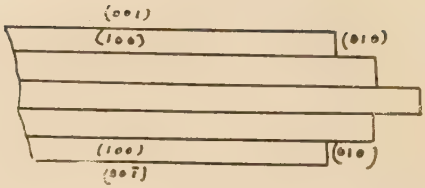


2. Typus. Die dünntafligen Kristalle sind bis 4 mm lang und ganz dünn. Es treten nur drei senkrecht zueinander stehende Flächen auf.

Das Makropinakoid (100) ist stark ausgebildet; es zeigt die gleichen Spaltrisse wie das Makropinakoid des ersten Typus.

Basis und *Brachypinakoid* sind sehr schwach ausgebildet; oft tritt Parallelverwachsung nach letzterm auf.

Verwachsung nach der Basis.



Aus den Untersuchungen geht hervor, daß beide Typen nicht nur demselben Kristallsystem, dem rhombischen angehören, sondern daß sie beide, obwohl verschiedenen Habitus, doch die gleichen physikalischen und kristallographischen Eigenschaften besitzen.

9. Darstellung des Salzsäureadditionsproduktes: α β Methyl β phenylchlorpropionsäure.

$$C_6H_5\,C\,Cl\text{—}CH\cdot COOH$$
$$\qquad\quad|\qquad\;|$$
$$\qquad CH_3\quad CH_3$$

In flüssige Säure wurde unter Eiskühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit trockener Chlorwasserstoff während zwei Stunden eingeleitet. Die Flüssigkeit trübte sich von ausgeschiedenen Kristallen und nach etwa zwölfstündigem Stehen hatte sich ein Kristallbrei gebildet. Dieser wurde auf Ton gestrichen und aus Ligroin umkristallisiert, wobei glänzende Körner oder in zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigte das Produkt den Schmelzpunkt 128—129°, wobei Zersetzung eintrat. In kaltem Wasser ist es unlöslich, mit Wasser erhitzt, zersetzt es sich unter Auftreten des Styrolgeruchs.

Seine Darstellung durch Einleiten des Chlorwasserstoffs in die ätherische Lösung der Dimethylzimtsäure ist nicht zu empfehlen. Die Ausbeute ist schlechter, es tritt leicht Zersetzung ein. Man geht darum auch besser von der flüssigen als von der festen Säure aus.

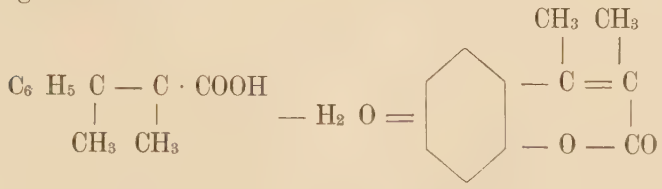
Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,2120 g Substanz lieferten 0,1392 g Ag Cl
entsprechend 16,24% Cl.

Berechnet für $C_{11}\ H_{13}\ O_2\ Cl$ (Molekulargewicht 212.56)
Cl = 16,68%.

10. Versuch, die flüssige Säure in feste zu verwandeln, mit Hilfe von Schwefelsäure.

Schroeter gelang es, die ölige Propylzimtsäure in feste zu verwandeln, indem er sie in konzentrierter Schwefelsäure auflöste und mit Eis wieder ausfällte. Ich habe versucht, diese Methode auch auf meine Säure anzuwenden. 2 g der flüssigen Säure wurden in ca. 10 cm^3 reine konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, worauf sie sich sofort unter gelinder Erwärmung und Blaufärbung der Schwefelsäure lösten. Die Lösung wurde dann auf Eis gegossen, worauf sich ein intensiv gelber Körper in teigiger Form ausschied. Wurde dieser mit Sodalösung erwärmt, so ging ein sehr geringer Teil davon in Lösung, das meiste schmolz und schied sich nach dem Erkalten in kristallinischer Form ab. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz die Substanz bei ca. 71°. Die gelbe Farbe ließ mich vermuten, daß ein Indonderivat vorliegen könnte, welches nach folgender Gleichung sich gebildet hätte:



Die Analyse lieferte zwar, weil der Körper der geringen Menge wegen nicht genügend gereinigt werden konnte, nicht

vollständig befriedigende Werte: 0,1476 g Substanz gaben 0,4488 g CO_2 und 0,0881 g H_2O entsprechend C = 82,93 % H = 6,72 %. Für das vermutete Indonderivat $C_{11}H_{10}O$ (Molekulargewicht = 158,08) wird berechnet:

$$C = 83,50\,\% \qquad H = 6,38\,\%.$$

Gleichwohl liegt jedenfalls dieser Körper vor; denn mit etwas Hydroxylaminchlorhydrat gekocht, entfärbte sich die Lösung und beim Versetzen mit Wasser fiel ein voluminöser grünlicher Niederschlag aus, der auf Ton getrocknet und aus Alkohol (in welchem er kalt sehr schwer löslich ist) umkristallisiert einen bedeutend höhern Schmelzpunkt zeigte (ca. 145°). Dieser stellt jedenfalls das Oxim dar. Seine Menge war zu klein, als daß ich ihn genauer hätte untersuchen können.

Der Teil des bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstandenen Produktes, der in Soda sich gelöst hatte, fiel beim Ansäuern sirupös aus und konnte auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden. Überdies war seine Menge äußerst gering.

II. Teil.

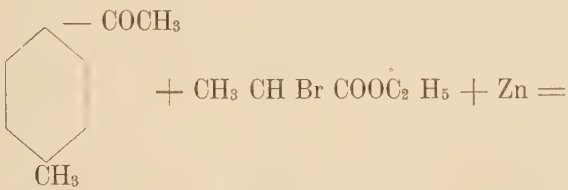
Über die $\alpha\beta$ Dimethyl p tolylacrylsäure.

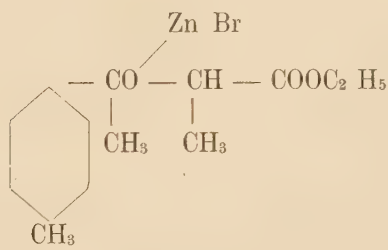
Theoretisches.

Die $\alpha\ \beta$ Dimethyl p tolylacrylsäure oder $\alpha\ \beta$ p Trimethylzimtsäure

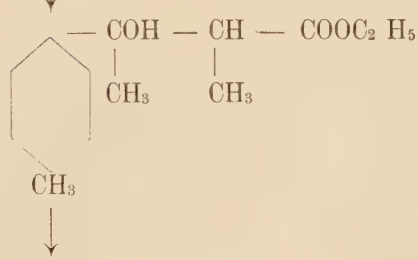
$$\begin{array}{ccccc} C_6H_4 & C & \cdot & C & \cdot\ COOH \\ | & | & & | & \\ CH_3 & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

wurde ganz analog dargestellt wie die $\alpha\ \beta$ Dimethylzimtsäure, nur wurde statt Acetophenon Tolylmethylketon verwendet. Die Reaktionen verlaufen folgendermaßen:

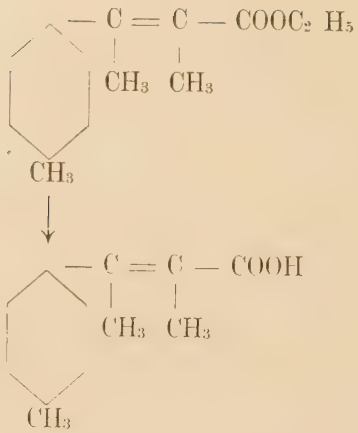




Zersetzt sich mit Wasser zu: α-β Dimethyl β tolylmilchsäureäthylester.



Daraus entsteht durch Wasserabspaltung: $\alpha\beta$ Dimethyl p tolylacrylsäureester und durch Verseifung $\alpha\beta$ Dimethyl p tolylacrylsäure.

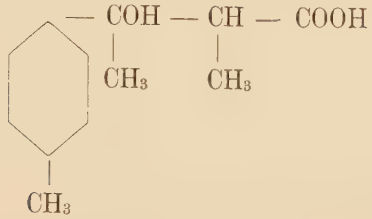


Oxyester und Ester konnten isoliert werden. Die Säure erhielt ich nur in einer Modifikation, nämlich nur in schönen Kristallen. Diese hatten zwar verschiedenen Habitus, zeigten aber sonst keine Abweichungen, so daß hier bis jetzt nur das eine Isomere bekannt ist.

Es wurde auch hier das Hydroderivat dargestellt, und zwar ebenfalls nach der Methode von Paal-Skita; dieses zeigte einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als die ungesättigte Säure, verhielt sich also normal.

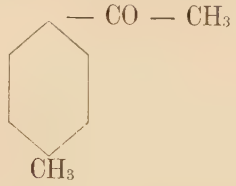
Experimentelles.

Darstellung des α,β Dimethyl β tolyl- β milchsäureäthylesters.

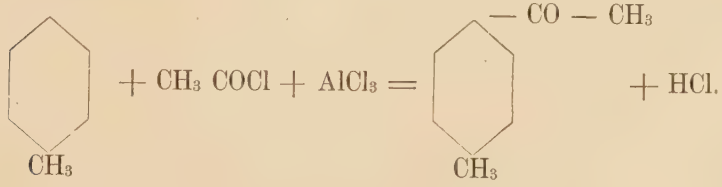


Dieser Ester wurde dargestellt nach der Methode von Saytzeff und Reformatzky, verbessert von Wallach aus α Brompropionsäureester und Tolylmethylketon mit Zink als Kondensationsmittel.

1. Darstellung des p Tolylmethylketons.



Das Keton[1]) wurde nach der Methode von Friedel-Crafts dargestellt.



[1]) B. **15**, 185; B. **19**, 234; B. **19**, 586; B. **32**, 1557.

Da das käufliche Aluminiumchlorid sehr geringe Ausbeute gab, habe ich selbst solches dargestellt. Die Verwendung einer Verbrennungsröhre erwies sich in diesem Falle, wo größere Mengen nötig waren, nicht als praktisch. Ich habe deshalb das Rohr durch eine Jenaer Retorte von $^1/_2$ l Inhalt ersetzt, welche eine Operation wohl aushält. Nach dem Vorschlag Gattermanns wurde der Hals, der auf etwa 10—15 cm Länge verkürzt worden war, direkt mit einer eisernen Röhre von 4 cm Durchmesser und 20 cm Länge verbunden, die durch feuchte Tücher gekühlt wurde. Um einer Verstopfung vorzubeugen, wurde der Retortenhals durch eine Flamme stets warm gehalten. Die Ableitung des Salzsäuregases geschah durch ein ziemlich weites Rohr von etwa $^1/_2$ m Länge, um etwa mitgerissenes Aluminiumchlorid möglichst zurückzuhalten. Nach dieser Methode konnte ich bequem 150 bis 200 g Aluminiumchlorid in zwei bis drei Stunden darstellen. Die Apparatur wird wesentlich kompendiöser als bei Anwendung eines Verbrennungsrohres.

Zur Darstellung eines Ketons wurden in einen Kolben mit Kühler gebracht:

115 g reines Toluol,
170 g Aluminiumchlorid,
200 g Schwefelkohlenstoff.

Zu diesem Gemisch ließ ich innerhalb 15 Minuten 110 g Acetylchlorid zutropfen, wobei eine kräftige Reaktion einsetzte. Nachdem diese nachgelassen, wurde einige Stunden stehen gelassen und dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Masse in Eiswasser gegossen, wobei eine heftige Reaktion stattfand. Dann wurde das Gemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei mit Wasserdampf das Keton mit Schwefelkohlenstoff

und Toluol überging. Man ließ diese sich setzen, trennte vom Wasser, trocknete und verdampfte den Schwefelkohlenstoff und unterwarf den Rückstand der Destillation. Das Keton ging farblos über bei 217—219°. Die Ausbeute betrug 127 g entsprechend 75% der berechneten Menge.

2. Darstellung des α β Dimethylparatolylmilchsäureäthylesters.

Zur Kondensation wurden molekulare Mengen angewandt, Zink in kleinem Überschuß.

Beispiel:

27 g Tolylmethylketon,
36 g Brompropionsäureäthylester,
16 g Zink,
100 cm^3 natriumtrockenes Benzol.

Es wurde genau gleich verfahren, wie bei der Darstellung des α β Dimethylphenylmilchsäureester. Es wurden 33 g Ester vom Siedepunkt 148—152° gewonnen, was einer Ausbeute von 69% entspricht. Nach wiederholtem Destillieren erhielt ich den α β Dimethyl β tolylmilchsäureester rein mit einem Siedepunkt von 149—150° bei 10 mm Druck. Er stellt ein ganz schwach gelbliches Öl dar.

Die Synthese verlief nicht immer normal; mitunter kam die Reaktion nicht in flotten Gang und die Ausbeute sank dann ganz beträchtlich. Den Grund dafür habe ich nie finden können. Wesentlich für das gute Gelingen sind jedoch vollständige Reinheit und Trockenheit der Materialien. Die Zinkspäne wurden vor dem Eintragen kurz erhitzt und warm eingebracht.

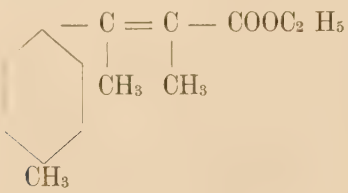
Die *Analyse* lieferte folgende Werte:
0,1236 g Substanz gaben:

0,3223 g CO_2 und
0,0965 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3$: (Molekulargewicht 236,16).
C = 71,14 %, H = 8,54 %
Gefunden C = 71,12 %, H = 8,76 %

3. Darstellung des α β Dimethyl p tolylacrylsäureäthylesters.

(α β p Trimethylzimtsäureester.)



Dieser Körper entsteht aus dem α β Dimethyl p tolylmilchsäureester durch Abspaltung von einem Molekül Wasser. Diese wurde auch hier bewirkt durch Erhitzen mit technischer Ameisensäure von 85 % Gehalt, und zwar wurde davon jeweilen das doppelte Volumen des Oxyesters angewandt. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis die anfangs klare Lösung sich stark getrübt hatte, was nach ungefähr drei Stunden der Fall war. Diese wurde dann in viel Wasser gegossen, wobei sich ein großer Teil des gebildeten Esters oben abschied. Dieser wurde abgetrennt, in Äther gelöst und mit Sodalösung geschüttelt. War die dabei befindliche Ameisensäure entfernt, so gaben die nächsten Portionen Sodalösung, mit denen geschüttelt wurde, beim Ansäuren eine Füllung, welche sich

als $\alpha\,\beta$ p Trimethylzimtsäure erwies, die sich durch Verseifung des schon gebildeten Esters bildete. Das Wasser, von dem abgeschieden wurde, enthält noch Ester beigemischt. Man stumpfte zunächst die darin gelöste Ameisensäure stark ab, ätherte dann aus, und behandelte den Ätherextrakt mit Sodalösung, bis keine Säure mehr ausfiel. Dann wurde mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Ester der Destillation im Vacuum unterworfen.

22 g des Oxyesters lieferten ca. 10 g Ester vom Siedepunkt 139—142°. Nach mehrmaligem Destillieren stellte der Körper eine zitronengelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 141 bis 141,5° bei 11 mm Druck dar. Außerdem wurde noch ca. 1 g Säure erhalten. Die berechnete Menge Ester ist 20 g. Die Ausbeute, welche also nur die Hälfte der theoretisch zu erwartenden beträgt, ist als schlecht zu bezeichnen. Ein Teil des Oxyesters bleibt unverändert, ein anderer liefert niedriger siedende Zersetzungsprodukte. Erhitzt man länger, so steigt die Menge der gebildeten Säure wesentlich. So erhielt ich aus 70 g Oxyester bei sechsstündigem Erhitzen nur 13 g Ester, dafür aber 19 g Säure. Da diese 22 g Ester entsprechen, so kommt die Ausbeute ebenfalls auf die Hälfte der theoretisch möglichen hinaus.

Mit der Abspaltung mittels Essigsäureanhydrid hatte ich keinen bessern Erfolg.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

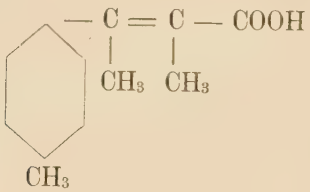
0,1132 g Substanz gaben 0,3200 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$ (Molekulargewicht 218,14).

C = 77,01 % H = 8,32 %

Gefunden C = 77,09 % H = 8,46 %

4. Darstellung der α β Dimethyl p tolylacrylsäure α β p Trimethylzimtsäure.



Die Verseifung des Esters wurde vorgenommen durch Kochen derselben mit dem fünffachen Volumen Kalilauge (bereitet aus 1 Vol. Kalilauge 1 : 1 und 2 Vol. Wasser). Wenn Lösung eingetreten war, was stets mehrere Stunden erforderte, wurde in Wasser gegossen, angesäuert, mit Soda wieder alkalisch gemacht, von Kieselsäure abfiltriert, mit Äther geschüttelt zur Entfernung von Zersetzungsprodukten und kleinen Mengen Unverseiftem, und dann unter Kühlung ausgefällt. Die Säure fiel fest aus oder wenn sie ölig ausfiel, so erstarrte sie bald. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigte sie den Schmelzpunkt 162—163°.

Aus Ligroin erhält man Nadeln, aus verdünntem Alkohol glänzende Blättchen. Läßt man die Kristalle sich langsam abscheiden, so bilden sie sich sehr schön aus. Es war möglich, sie kristallographisch zu bestimmen. Ich verdanke die Untersuchung ebenfalls der Freundlichkeit des Herrn cand. phil. Grenouillet. In Alkalien löst sich die Säure nur langsam, in heißem Wasser etwas, in kaltem wenig, in Äther leicht, in heißem Alkohol ebenfalls, in kaltem schwer. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1428 g Säure lieferten 0,3964 g CO_2 und 0,0954 g H_2O

entsprechend C = 75,71 %, H = 7,47 %.

Die bei der Wasserabspaltung geronnene Säure wurde ebenfalls analysiert:

0,1765 g Substanz gaben 0,4896 g CO_2 und 0,1183 g H_2O
entsprechend : C = 75,65 % H = 7,49 %
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$: C = 75,75 % H = 7,42 %
(Molekulargewicht 190,11).

Kristallographisches.

Die Kristalle gehören dem rhombischen Kristallsystem an. Sie sind durchwegs klein, mit schlecht ausgebildeten Flächen und Kanten. Größe bis 3 mm. Die mir zur Untersuchung vorliegenden Kristalle traten in zwei verschiedenen Formentypen auf, in einem pyramidalen und einem nadligen.

Bei den Kristallen mit *pyramidalem Habitus* herrscht eine Pyramide mit Polkantenwinkeln von 66° 40′ und 88° 20′ und dem Mittelkantenwinkel von 54° 20′ vor.

Aus diesen Werten wurde das Achsenverhältnis berechnet a : b : c = 0,786 : 1 : 1,223 und diese Pyramide als *Grundpyramide* (III) angenommen.

Daneben tritt ein *Brachypinakoid* (010) auf, die Pyramidenecken auf der b-Achse abstumpfend.

Die *Basis* (001) tritt immer auf mit ungleich ausgebildeten Flächen. Während eine Fläche sehr stark ausgebildet und mit Anwachsstreifung versehen ist, tritt die andere Fläche stark zurück und verschwindet oft beinahe ganz. Sehr selten noch eine *flache Pyramide* (661). Durch diese ungleiche Ausbildung der Basisflächen erscheinen die Kristalle hemimorph.

Bei den Kristallen mit *nadligem Habitus* herrscht die Basis vor. Sie sind nach der a-Achse lang gestreckt und nach der Basis schwach plattig. Als seitliche Begrenzung der Basisflächen tritt das Brachypinakoid (010) wieder auf. Die vordere Begrenzung wird durch die Grundpyramide (III) gebildet.

Was die *optischen Eigenschaften* betrifft, so konnte man auf der Basis deutlich eine stumpfe Bissectrix und auf den Brachypinakoidflächen eine spitze Bissectrix austreten sehen.

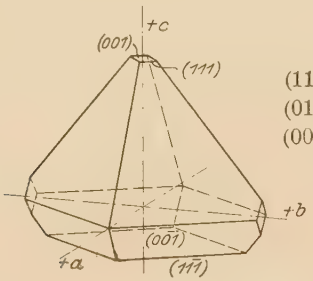
Die optische Orientierung ist also folgende:

b = a = spitze Bissectrix
c = c = stumpfe Bissectrix
a = b = optische Normale.

Die Kristalle sind demnach optisch negativ.

Das Mineral ist stark doppelbrechend; es konnten nur zwei Werte bestimmt werden.

Die stärkste Lichtbrechung nach c hat einen Brechungs-

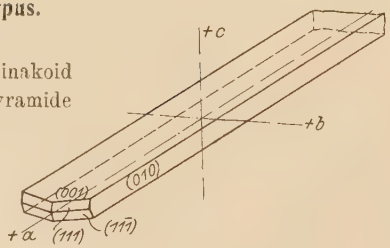


Pyramidaler Typus.

(111) Grundpyramide
(010) Brachypinakoid
(001) Basis

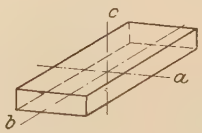
Nadliger Typus.

(001) Basis
(010) Brachypinakoid
(111) Grundpyramide



Optische Achsen.

a = spitze Biss
b = optische Normale
c = stumpfe Biss



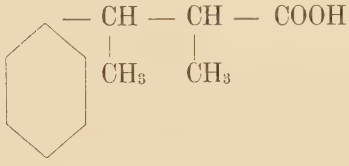
exponenten zwischen 1,75 und 1,85. Der Brechungsexponent der mittleren Lichtbrechung nach b ist 1,53.

Zum Schluß ist zu bemerken, daß die Flächen durchwegs schlecht spiegeln, weshalb sich Winkel und Achsenabschnitte nicht genauer angeben ließen. Ebenso ist zu bemerken, daß keine Spaltbarkeit auftritt.

Die Härte ist sehr gering, sie beträgt nur $1-1^1/_2$.

5. Darstellung der α β Dimethyl β tolylpropionsäure

(α β p Trimethylhydrozimtsäure).



Die Hydrierung der α β p Trimethylzimtsäure wurde ebenfalls vorgenommen nach der schönen Methode von Paal-Skita mit Wasserstoff und colloidalem Palladium als Katalysator.

Die Säure z. B. 3 g wurde mit Kali genau neutralisiert, 10 cm³ 15prozentige Gummilösung und 4 cm³ Palladiumchlorür zugesetzt, dann Wasserstoff eingepreßt, worauf sofort eine schwarze colloidale Palladiumlösung entstand. Unter dauerndem Schütteln wurde weiterhin Wasserstoff eingepreßt mit 1 Atm. Überdruck. Nach einiger Zeit wurde eine Probe nach Baeyer mit Permanganat auf Sättigung geprüft. Wurden 1—2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung innerhalb 3 Minuten nicht entfärbt, so sah man die Hydrierung als beendet an. Die ganze Menge wurde dann angesäuert, sodaalkalisch gegemacht, filtriert und wieder ausgefällt. Es wurden 2,6 g rohe Säure erhalten. Aus Ligroin umkristallisiert, stellte die

Hydrosäure weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 113—114° dar. Hier ist also der Schmelzpunkt bei der Hydrierung wesentlich gesunken.

Wir haben versucht, die Hydrierung mit der freien Säure in Alkohol vorzunehmen, aber schlechte Erfahrungen damit gemacht, indem das Palladium regelmäßig ausflockte.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0,1412 g Substanz gaben:
0,3890 g CO_2 und
0,1093 g H_2O.

II. 0,1700 g Substanz gaben:
0,4687 g CO_2 und
0,1292 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$: (Molekulargewicht 192,13)
C = 74,95 %, H = 8,39 %

Gefunden: I C = 75,09 %, H = 8,67 %
II C = 75,19 %, H = 8,50 %.

III. Teil.

Kondensationsversuche mit Phenylbromessigester.

Theoretisches.

Unsere Absicht war, die Synthese von Oxysäureestern nach Saytzeff und Reformatzky auf die Verwendung von arylierten Fettsäureestern auszudehnen, während bisher mit einer Ausnahme rein aliphatische Halogenfettsäureester kondensiert wurden.

Zu unsern Versuchen wählten wir den Phenyl α bromessigester, der nach der Volhard'schen Bromierungsmethode leicht zu erhalten ist. Dabei ergab sich, daß sein Siedepunkt in der Literatur erheblich zu hoch angegeben ist. (S. experim. Teil.) Dieser Ester sollte der Reihe nach mit verschiedenen aromatischen Aldehyden und Ketonen kondensiert werden.

Von früheren Versuchen, Phenylbromessigester zu kondensieren, ist mir nur der von Blaise und Courtot[1]) bekannt geworden, welche den Ester mit Aceton vereinigt haben und in einer Ausbeute von 35 % Dimethyltropasäureester erhielten, nach der Gleichung:

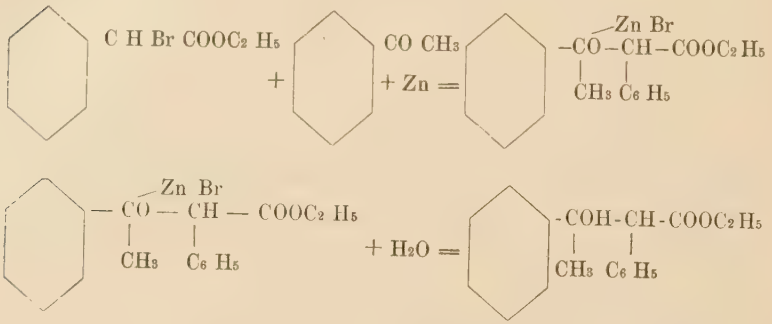
$$CH_3\,COCH_3 + C_6H_5\,CH\,Br\,COOC_2H_5 + Zn = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \cdot COOC_2H_5$$

Diesen verwandelten sie durch Wasserabspaltung in den Ester der α Phenyl β dimethylacrylsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C = C - COOC_2H_5 \\ \diagup \quad\quad | \\ CH_3 \quad\quad C_6H_5 \end{matrix}$$

[1]) Bulletin soc. ch. [3] 35, 589 (1906).

Ich habe zuerst versucht, den Phenylbromessigester mit Acetophenon zu kondensieren, wobei er nach folgenden Gleichungen hätte reagieren sollen:



α Phenyl β methyl phenyl β oxypropionsäureester.

Dieser Oxysäureester wäre dann durch Wasserabspaltung in den α Phenyl β methylzimtsäureester überzuführen gewesen, woraus man durch Verseifung die Säure

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = C - COOH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \;\; C_6H_5 \end{array}$$

erhalten hätte. Das entsprechende Isomere: die α Methyl-β phenylzimtsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = C - COOH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; C_6H_5 \;\; CH_3 \end{array}$$

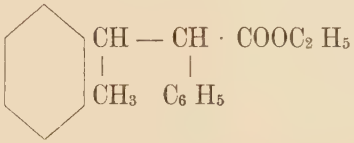
haben Rupe[1]) und Fiedler nach Überwindung einiger Schwierigkeiten nach der gleichen Methode aus Benzophenon und Brompropionsäureester dargestellt.

Möglicherweise hätte der Oxysäureester bei der Destillation spontan Wasser abgespalten, wie dies schon mehrfach beob-

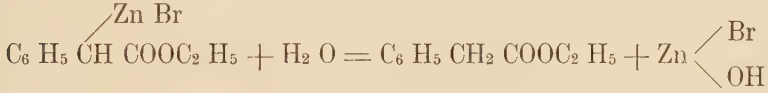
[1]) Rupe, Steiger und Fiedler B. **47**, 63 (1914).

achtet worden ist, so beim Citralidenessigester[1]), beim β δ Dimethylsorbinsäureester[2]) und beim β Methylzimtsäureester[3]).

Aber ich erhielt weder den Oxyester, noch den ungesättigten Ester, sondern immer den entsprechenden substituierten Propionsäureester:

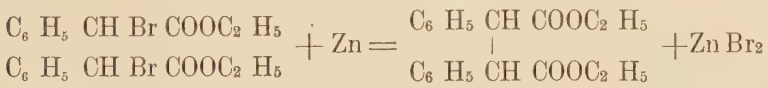


Bei niedrigen Reaktionstemperaturen war die Ausbeute an hochsiedenden Estern schlecht. Es wurde hauptsächlich Phenylessigsäureäthylester erhalten, welcher wahrscheinlich bei der Zersetzung des Zinkadditionsproduktes mit Wasser entstanden ist:



Das Aceton hatte also gar nicht auf das Zinkadditionsprodukt eingewirkt.

Daneben entstand noch in kleiner Menge Diphenylbernsteinsäureester nach folgender Gleichung:



Dieser Ester wurde von Reimer[4]) aus β Dibenzyldicarbonsäure erhalten. Hell und Weinzweig[5]) stellten ihn aus Phenyl-

[1]) Tetry, Bull. soc. chim. **27**, 598 (1902).

[2]) Rupe und Lotz, A., 369, 311 (1909). Diss. Lotz.

[3]) Rupe und Busolt, A., 369, 311 (1909). Diss. Busolt, Basel 1907.

[4]) Reimer, B. **14**, 1882 (1881).

[5]) Hell und Weinzweig, B. **28**, 2445 (1895).

bromessigester durch Kondensation mit Silber dar. Beide geben 136° als Schmelzpunkt an und bezeichnen den Körper als β Diphenylbernsteinsäureester im Gegensatz zu einem bei 84° schmelzenden Isomeren, welches erstmals von Frauchimont[1]) aus Phenylbromessigester und Cyankali mit nachfolgender Verseifung und später von Reimer aus Stilbendicarbonsäure durch Reduktion gewonnen worden ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,C = C - C_6H_5 \\ \quad\;|\quad\;| \\ \quad COOH\;COOH \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\,CH - COOH \\ \qquad\quad| \\ C_6H_5 - CH - COOH \end{array}$$

Anschütz und Bendix[2]) erhielten β Diphenylbernsteinsäureester aus Diphenylmaleinsäureanhydrid durch Reduktion mit Zinkstaub und chlorwasserstoffhaltigem Alkohol:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,CH\,CO \\ C_6H_5\,CH\,CO \end{array}\!\!>\!O \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\,CH\,COOC_2H_5 \\ \qquad\quad| \\ C_6H_5\,CH\,COOC_2H_5 \end{array}$$

Sie fanden als Schmelzpunkt 140—141°, ebenso Kommenos[3]), der den Ester aus Phenylessigsäureester und Natriumäthylat gewonnen hat. Am wichtigsten für uns ist die Mitteilung von Blaise und Courtot[4]), welche denselben Körper vom Schmelzpunkt 140—141° als Nebenprodukt bei der Kondensation von Phenylessigsäureester mit Aceton mit Hilfe von Zink erhielten. Um seine Bildung einzuschränken, ließen sie die Reaktion in Ätherlösung vor sich gehen, d. h. bei niederer Temperatur, welche Maßregel in unserm Falle keinen Erfolg brachte, da dann das Keton nicht mehr reagierte.

---

[1]) Frauchimont, B. **5**, 1048 (1872).

[2]) Anschütz und Bendix, Ann. **259**, 68.

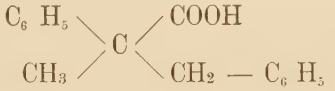
[3]) Kommenos, Ann. **375**, 265 [1910].

[4]) Blaise et Courtot, Bulletin soc. chem. [3] **35**, 589 (1906).

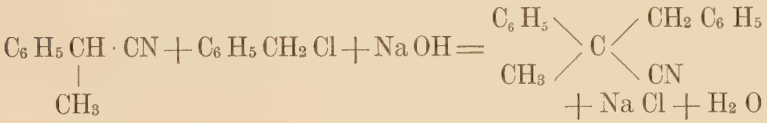
Zur Erzielung einer bessern Einwirkung des Acetophenons auf das primär gebildete Zinkadditionsprodukt erhöhte ich dann die Reaktionstemperatur, indem ich kein oder ein hochsiedendes Lösungsmittel anwandte.

Es wurden nun allerdings größere Mengen hochsiedender Ester gebildet, jedoch nicht die gewünschten; sondern der einzige Ester, der mit einiger Sicherheit erkannt werden konnte, scheint als der schon erwähnte α Phenyl β methylphenylpropionsäureester anzusprechen zu sein. Bei der Verseifung gab er die entsprechende Säure, und diese erwies sich als gesättigt. Ihrer Zusammensetzung nach konnte sie nicht die Oxysäure sein.

Eine Säure, welche der meinigen ähnlich konstituiert ist und auch im Schmelzpunkt nicht stark abweicht, ist in der Literatur[1]) beschrieben als Benzylhydratropasäure oder als α Methyl α β Diphenylpropionsäure:



Sie wurde aus Hydratropasäurenitril und Benzylchlorid und festem Natron erhalten:



woraus durch Verseifung obige Verbindung entsteht. Die von mir erhaltene Säure hat den Schmelzpunkt 129° und wäre ihrer Entstehung nach als α Phenyl β methylphenylpropionsäure aufzufassen:

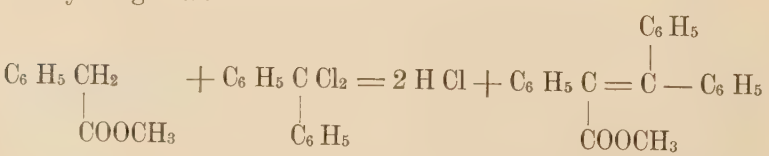
[1]) Janssen, Ann. **250**, 134 (1889).

Wie die Reaktion verlaufen ist, die zu diesem Körper geführt hat, habe ich bis jetzt nicht aufzuklären vermocht. Es muß eine Reduktion stattgefunden haben, und zwar vermute ich, daß der Wasserstoff dazu vom Zink und intermediär gebildetem Bromwasserstoff geliefert wurde. Das Auftreten von solchem wurde bei der analogen Reaktion mit Benzophenon beobachtet, und auch die Reduktion von Benzophenon zu β Benzpinakolin weist darauf hin. Woher allerdings der Bromwasserstoff stammt, kann ich nicht sagen. Ob vielleicht bei der Bildung von Diphenylbernsteinsäureester entstandenes Bromzink irgendwie kondensierend gewirkt hat und dabei Bromwasserstoff entstanden ist? Merkwürdig ist auch, daß bei der Kondensation mit Benzophenon, von der ich nun sprechen will, z. T. Produkte entstanden sind, die mit dem α Phenyl β methylphenylpropionsäureester und der entsprechenden Säure identisch zu sein scheinen.

Zur Kondensation des Phenylbromessigesters mit Benzophenon.

Diese Kondensation haben wir versucht, in der Hoffnung, so Triphenylacrylsäure auf bequemem Weg zu erhalten.

Triphenylacrylsäure wurde von Heyl[1]) und Victor Meyer dargestellt durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Phenylessigester:

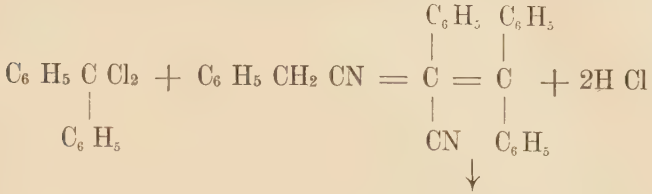


Triphenylacrylsäureester

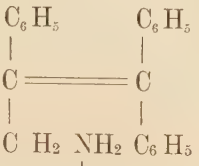
und Verseifung des entstandenen Esters; oder auf folgendem Weg[2]):

[1]) Heyl und Victor Meyer, B. **28**, 1799 (1895).
[2]) Heyl und V. Meyer, B. **28**, 2783 (1895).

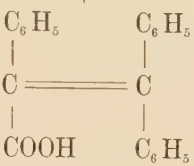
Benzophenonchlorid wurde durch Erhitzen auf 220° mit Benzylcyanid zum Triphenylacrylsäurenitril kondensiert:



dieses wurde zum Amid verseift:

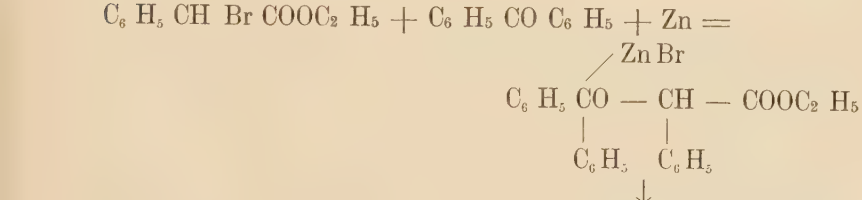


und dieses mit HNO_2 in die Säure verwandelt:



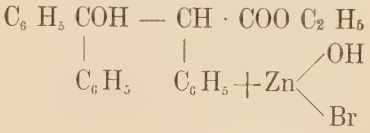
Triphenylacrylsäure.

Da alle diese Methoden schlechte Ausbeuten liefern, so wäre es sehr erwünscht gewesen, wenn die bequeme Reformatzkysche Synthese zum Ziel geführt hätte. Der Weg wäre folgender gewesen:



mit Wasser zersetzt zu:

Triphenymilchsäureester.



Die dazu gehörige Triphenylmilchsäure war schon bekannt. E. Paternò[1]) und G. Chieffi haben sie dargestellt durch direkte Synthese aus Benzophenon und Phenylessigsäure im Sonnenlicht. Doch ist die Ausbeute, wie ich konstatiert habe, sehr gering. Der Äthylester ist, wie ich gefunden habe, ein fester Körper vom Schmelzpunkt 156°.

Aus diesem Triphenylmilchsäureester wäre durch Wasserabspaltung der Triphenylacrylsäureester und daraus durch Verseifung die Triphenylacrylsäure entstanden.

$$C_6H_5COH - CH(C_6H_5) - COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5C(C_6H_5) = C - COOH$$

Die Aussichten, daß die Kondensation gelingen würde, waren keine glänzenden. Schon Fiedler[2]) hatte beim Arbeiten mit Benzophenon Schwierigkeiten gehabt und auch Blaise und Courtot[3]) haben, als sie Bromisobuttersäureester damit kondensieren wollten, ganz schlechte Ausbeuten an Oxyester erzielt. Es scheint also, daß die Häufung der Phenylgruppen nachteilig wirkt. Auch ich habe den Triphenylmilchsäureester nicht erhalten. Das merkwürdigste Resultat, das ich erzielte, besteht darin, daß ich einen Ester gewann, der im Siedepunkt und in der Zusammensetzung mit dem aus Acetophenon erhaltenen Ester vom Siedepunkt 196° im Vacuum übereinstimmte. Schmelzpunkt und Zusammensetzung der entsprechenden Säuren waren ebenfalls nahezu die gleichen. Alle erhaltenen Säuren waren permanganatbeständig.

Als Nebenprodukt wurde bei einem Versuch in ansehnlicher Menge das schon erwähnte β Benzpinakolin isoliert, welches auf das sicherste identifiziert werden konnte.

---

[1]) E. Paternò und G. Chieffi, Graz, chim. it. XL. II. 135.

[2]) Rupe, Steiger und Fiedler, B. **47**, 63 (1914). Diss. Basel 1912.

[3]) Bull. soc. chim. [3] 35, 589 (1906).

β Benzpinakolin[1]) $(C_6H_5)_3\ C - CO\ C_6H_5$ entsteht nach Thörner und Zimke beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure oder aus Benzpinakon durch Pinakolinumlagerung beim Erhitzen mit Mineralsäuren auf 200°. Mit methylalkoholischem Kali gekocht zerfällt es in Triphenylmethan und Benzoësäure.

$$(C_6H_5)_3\ C - CO\ C_6H_5 + H_2\ O = (C_6H_5)_3\ CH + C_6H_5\ COOH$$

Diese Körper lieferte auch mein Produkt. Es stimmten auch alle übrigen Eigenschaften desselben mit den Literaturangaben für β Benzpinakolin.

Zusammenstellung der Körper, welche bei den Kondensationsversuchen mit Phenylbromessigester entstanden sind.

I. Kondensation mit Acetophenon.

a) *Bei niederer Temperatur:*

Phenylbromessigester

↓ ↓

Phenylessigester und -Säure β Diphenylbernsteinsäureester.

b) *Bei höherer Temperatur:*

Phenylbromessigester + Acetophenon

1. Lösgm. *Toluol, dann keines* ↙ ↘ 2. Lösgm. *Xylol*

Ester S.P. 183-184° bei 10 mm — Ester S.P. 193-194° bei 11 mm

↓ — ↓ C = 80,5 % H = 7,5 %

Säure FP. 112-113° — Säure FP. 129°

C = 80,2 % H = 6,1 % — C = 79,9 % H — 6,6 %

wahrsch. $C_6H_5\ CH\ COOH$

$CH_3\quad C_6H_5$

[1]) Thörner und Zimke, B. **19**, 1075. B. **11**, 65.

3. Lösgm. *Cumol*
Ester S.P. 196-200° bei 11 mm
haupts. bei 199°

4. Lösgm. *Cumol*
Ester S. P. 207° bei 10 mm
↓
Säure FP 170°
C = 79,7 % H = 7,2 %

II. Kodensation mit Benzophenon:

1. Versuch:
Ester S.P. 193—195°
↓ bei 12 mm
Säure FP 123—125°
C = 79,8 % H = 6,6 %

2. Versuch:
Ester S.P. 195—196°
bei 11 mm
C = 80,6 % H = 7,3 %
β Benzpinakolin.

Experimentelles.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials: Phenylbromessigsäureäthylester.

Diese geschah nach den Vorschriften von Hell-Volhard-Zelinsky. 250 g Phenylessigsäure wurden mit 25 g Phosphor verrieben und dazu allmählich 540 g Brom zugegeben. Diese lieferten 525 g Rohbromid, welches man in 250 g absoluten Alkohol fließen ließ. Der rohe Ester wurde mit Wasser ausgeschieden, mit Bisulfit und Soda gereinigt, getrocknet und destilliert. Es wurden 378 g Ester vom Siedepunkt 138 bis 140° bei 12 mm Druck erhalten, was einer Ausbeute von 87 % der theoretisch möglichen gleichkommt. Dieser Siedepunkt stimmt mit den Angaben in der Literatur nicht überein. So gibt Alexander (A. 258,70) als Siedepunkt 143—145° bei 10—11 mm an, Zelinsky-Buchstab (B. 24, 1877) 150—151° bei 10—15 cm Druck. Ich habe deshalb das Produkt analysiert und dabei folgende Werte erhalten:

0,2018 g Substanz lieferten 0,1560 g Ag Br.

Berechnet für C_{10} H_{11} O_2 Br : Br = 32,92 %.

Gefunden: Br = 32,90 %.

Den gleichen Siedepunkt habe ich mit verschiedenen Thermometern und bei verschiedenen Darstellungen gefunden. Außerdem habe ich noch zur Kontrolle den Ester aus Mandelsäure

dargestellt nach Hell und Weinzweig[1]). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH(OH)\cdot COOH + 2P + 10Br = C_6H_5CHBr\,CO\,Br + 2POBr_3 + 2HBr$$

$$C_6H_5CH\,Br\,CO\,Br + C_2H_5OH = C_6H_5 - CHBr\,COOC_2H_5 + HBr$$

Der Bromphosphor wurde besonders dargestellt durch allmähliches Zutropfenlassen von 85 g Brom zu 6 g Phosphor in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kölbchen. Es schied sich bald gelbes Phosphorpentabromid aus. Dazu wurden langsam 15 g Mandelsäure gegeben und auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat sofort Reaktion ein. Das flüssige Reaktionsgemisch wurde in Alkohol gegossen und, wie schon beschrieben, gereinigt. Der Ester hatte wieder den Siedepunkt 138—140°. Es kann daher kein Zweifel sein, daß wir das richtige Produkt unter Händen hatten. Die in der Literatur angegebenen Siedepunkte sind unrichtig.

2. Versuche, Phenylbromessigester unter Mitwirkung von Zink mit Acetophenon zu kondensieren.

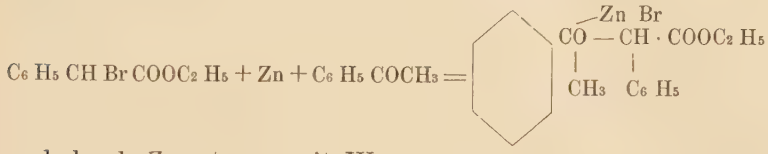
Bildung folgender Körper:

1. Diphenylbernsteinsäureäthylester.
2. Phenylessigsäureäthylester.
3. Phenylessigsäure.
4. α Phenyl β methylphenylpropionsäureester.
5. α Phenyl β methylphenylpropionsäure.
6. Säure vom Schmelzpunkt 112—113° und der
7. zugehörige Ester.
8. Ester vom Siedepunkt 199° bei 11 mm Druck.

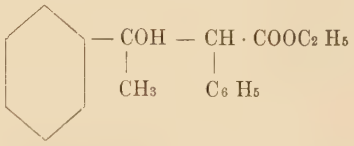
---

[1]) Hell und Weinzweig B. **28**, 2445.

Die Reaktion hätte nach folgender Gleichung vor sich gehen sollen:



und durch Zersetzung mit Wasser:



a) Versuche bei niederer Temperatur.

(Bildung von Phenylessigsäureester und Diphenylbernsteinsäureäthylester.)

I. Versuch:

12 g Acetophenon wurden mit 25 g Phenylbromessigester und 8 g Zink in 50 cm³ trockenem Benzol auf dem Wasserbad bis zu beginnender Trübung erhitzt. Die Reaktion steigerte sich dann von selbst zu ziemlicher Heftigkeit, worauf noch eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbad weiter erwärmt wurde. Die Zersetzung des Reaktionsproduktes wurde in gewohnter Weise mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure vorgenommen, wobei eine klare braune Benzollösung erhalten wurde. Diese wurde mit Soda gewaschen, getrocknet und destilliert. Es konnten bei der ersten Destillation keine genau bestimmten Fraktionen aufgefangen werden:

21 g gingen bei 12 mm von 98—120° über
13 g „ „ 12 „ „ 141—205° über.

Der niedrig siedende Anteil wurde einer zweiten Destillation unterworfen, wobei er in der Hauptsache zwischen 90 und 100° bei 11 mm Druck überging. Mit Kalilauge ge-

kocht, lieferte die Substanz eine Säure, welche sich als Phenylessigsäure erwies. Der bei der Destillation erhaltene Körper war also Phenylessigsäureester gewesen. Auch der Siedepunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein.

Dieser unbromierte Phenylessigsäureester ist wahrscheinlich so entstanden, daß das Zinkadditionsprodukt sich wohl gebildet, aber nicht mit dem Acetophenon reagiert hatte. Bei der Zersetzung mit Wasser war dann der unbromierte Ester entstanden:

$$C_6H_5\underset{\substack{|\\ Zn\,Br}}{CH}COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + Zn\left\langle\begin{matrix}Br\\ OH\end{matrix}\right.$$

Aus dem höher siedenden Anteil schieden sich mit der Zeit eine kleine Menge ($^1/_2$—1 g) Kristalle ab; diese wurden durch Absaugen vom begleitenden Öl getrennt, auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert, worauf sie schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 141° zeigten. Die Analyse lieferte folgende Werte:

1) 0,1054 g Substanz gaben: 0,2837 g CO_2 und 0,0638 g H_2O,

2) 0,1110 g Substanz gaben: 0,2994 g CO_2 und 0,0659 g H_2O

entsprechend:

I C = 73,41 % H = 6,64 %
II C = 73,56 % H = 6,77 %.

Diese Werte stimmen überein mit denjenigen, die für einen Körper von der Bruttoformel $C_{20}H_{22}O_4$ berechnet sind. Ein Ester von dieser Zusammensetzung ist der Diphenylbernsteinsäureäthylester mit einem berechneten Gehalt von:

C = 73,58 % H = 6,80 %.

Als β Isomeres hat dieser Ester den Schmelzpunkt 140 bis 141° (Anschütz und Bendix) 136° (Reiner) und wurde

schon von verschiedenen Autoren erhalten[1]). So haben Blaise und Courtot seine Bildung auch bei der Kondensation von Phenylbromessigester und Aceton mit Zink beobachtet. Er entsteht nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5-CHBrCOOC_2H_5 \\ C_6H_5-CHBrCOOC_2H_5 \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} C_6H_5\,CH\,COOC_2H_5 \\ \backslash \\ C_6H_5-CH\,COOC_2H_5 \end{matrix} + ZnBr_2$$

Zur weitern Identifizierung habe ich übrigens einen kleinen Teil verseift und dabei eine Säure vom Schmelzpunkt 183° erhalten, welche identisch ist mit α Dibenzyldicarbonsäure. Das β Isomere wandelt sich nämlich, wie Hell und Weinzweig gefunden haben, bei der Verseifung in die α Form um.

II. Versuch:

Das Zink wurde diesmal portionenweise zugesetzt, in der Hoffnung, Nebenreaktionen auf diese Weise zurückzudrängen, und zwar wurde mit einem neuen Zusatz gewartet, bis trotz Erwärmen keine Reaktion mehr zu bemerken war. Die gleichen Mengen der angewandten Reagenzien ergaben ca. 4 g eines bei 197—200° im Vacuum siedenden Öls, das wieder Diphenylbernsteinsäureester ausschied. Die Ausbeute war also, obwohl fast alles Zink aufgebraucht war, wieder sehr gering.

III. Versuch:

Ein Versuch, das Zink durch Magnesium zu ersetzen, ergab, daß damit keine Reaktion eintritt.

---

[1]) Frauchimont, B. **5**, 1048.
Hell und Weinzweig, B. **28**, 2445 (1895).
Reimer, B. **14**, 1802 (1881).
Anschütz und Bendix, A. **259**, 68.
Kommenos, A., 375, 256 (1910).
Blaise und Courtot, Bull. soc. chim. [3] 35, 589 (1906).

IV. Versuch:

Wir änderten dann die Reaktionstemperatur: da Blaise und Courtot bei der Anwendung von Äther Erfolg gehabt hatten, versuchten wir es auch mit solchem, doch mit negativem Resultat.

b) Versuche bei höherer Temperatur.

Wir erhöhten nun die Reaktionstemperatur. Die Ausbeute an hochsiedenden Produkten stieg wesentlich, aber es wurden doch nicht die gesuchten Produkte erhalten, sondern durchweg Reduktionsprodukte.

V. Versuch:

(Bildung eines Esters S.P. 183° 10 mm und einer Säure FP. 112°.)

50 g Phenylbromessigester,
30 g Acetophenon,
16 g Zink,
100 cm^3 trockenes Toluol

wurden erwärmt; als die Lösung zum Sieden kam, setzte eine heftige Reaktion ein. Das Gemisch trübte sich stark und wurde gelb. Die Reaktion dauerte 7 Minuten weiter, ließ dann nach, die Lösung wurde klar, plötzlich setzte die Reaktion wieder ein, um nach einiger Zeit abermals abzuflauen. Nach einstündigem Kochen, während welchem keine Änderung zu sehen war, *wurde das Toluol im Vacuum abdestilliert, das Gemisch im Ölbad auf 210° erhitzt,* wobei ein sehr lebhaftes Sieden eintrat und das Gemisch sich dunkelbraun färbte. Nach einstündigem Erhitzen ließ ich erkalten, wobei das Reaktionsprodukt zu einer dicken Gallerte erstarrte. Diese wurde in Äther gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und wie gewohnt weiter verarbeitet. Von den 16 g angewendeten

Zinks waren 5 unverändert geblieben, wovon 3 Überschuß. Bei der Destillation im Vacuum wurden zwei Fraktionen aufgefangen bei 15 mm Druck

I 5 g bei 95—100°

II 9 g bei 190—210°.

Mehrmals rektifiziert, gab die Fraktion II schließlich ein Destillat vom konstanten Siedepunkt 183—184° bei 10 mm Druck, welches ein gelbes Öl darstellte.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I 0,1120 g Substanz gaben 0,3416 g CO_2 und 0,0717 g H_2O,
II 0,0866 g Substanz gaben 0,2648 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.

Daraus berechnen sich:

I. C = 83,18 % H = 7,16 %,
II. C = 83,40 % H = 6,67 %.

Berechnet für den gesuchten Oxyester:

$$C_6H_5\,\underset{\underset{CH_3}{|}}{COH}\cdot\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\cdot COOC_2H_5 = C_{18}H_{20}O_3$$

Molekulargewicht: 284,15

C = 76,01 % H = 7,09 %

für den ungesättigten Ester:

$$C_6H_5\,\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}-COOC_2H_5 = C_{18}H_{18}O_2$$

Molekulargewicht: 266,14

C = 81,16 % H = 6,82 %

für den Ester:

$$C_6H_5\,CH(CH_3) - CH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5 = C_{18}H_{20}O_2$$

Molekulargewicht: 268,14

$$C = 80{,}55\,\% \qquad H = 7{,}52\,\%.$$

Der erhaltene Körper ist also mit keinem von diesen identisch, aber sicher ein gesättigter Ester; denn er ließ sich zu einer gesättigten Säure verseifen, welche nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 112–113° zeigte.

Um mehr davon zu bekommen, wurde der Versuch wiederholt.

VI. Versuch:

Die gleichen Mengen wie vorher wurden erhitzt, wobei eine kräftige Reaktion einsetzte, welche fünf Minuten selbständig dauerte. Das Toluol wurde im Vacuum abdestilliert; die durchgesaugte Luft war vorher getrocknet. Am andern Morgen lag ein dicker gelber Kristallbrei vor, welcher bei zunehmender Zimmertemperatur wieder zerfloß. Er wurde auf 220° erhitzt und 3½ Stunden dabei erhalten, wobei wieder eine dicke Gallerte entstand, die sich erst nach zwei Tagen in Äther löste. 4—5 g Zink waren intakt. Die Ätherlösung wurde wie schon beschrieben behandelt. Bei der Destillation im Vacuum wurde im wesentlichen eine Fraktion von 14—15 g aufgefangen, welche wieder von 190—215° überging bei 11 mm. Es blieb sehr viel Harz zurück. Bei der *Verseifung* des rektifizierten Esters wurde wieder eine *Säure vom Schmelzpunkt 112—113°* erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I 0,1334 g Substanz lieferten 0,3924 g CO_2 und 0,0756 g H_2O
II 0,1252 g Substanz lieferten 0,3682 g CO_2 und 0,0662 g H_2O

entsprechend I C = 80,22 % H = 6,33 %
II C = 80,21 % H = 5,92 %

berechnet für die gesuchte Säure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = C - COOH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \quad C_6H_5 \end{array} = C_{16}H_{14}O_2$$

Molekulargewicht: 238,11.

C = 80,63 % H = 5,92 %.

Obwohl die Analysenzahlen ordentlich stimmen, kann die vorliegende Säure doch mit dieser nicht identisch sein, denn die Permanganatprobe zeigte, daß sie *gesättigt* ist.

Es könnte also die hydrierte Säure sein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - CH \cdot COOH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \quad C_6H_5 \end{array} = C_{16}H_{16}O_2$$

Für diese berechnet sich:

C = 79,76 % H = 6,72 %.

Der Wasserstoffgehalt derselben ist also etwa ½ % höher als gefunden. Es ist zu bemerken, daß ich später eine Säure vom Schmelzpunkt 129° erhielt, deren Zusammensetzung genau auf diese Werte paßt. Der *Diphenylbernsteinsäureester* wurde bei den beiden letzten Reaktionen nicht mehr gefunden. Um der weitgehenden Verharzung vorzubeugen, die beim Arbeiten ohne Lösungsmittel eintrat, wurden bei den weitern Versuchen Solventien von hohem Siedepunkt: trockenes *Xylol* und *Cumol* angewandt. Die Versuche mit Cumol verliefen folgendermaßen:

VII. Versuch:

(Bildung eines gesättigten Esters S.P. 193—194° bei 11 mm) wahrscheinlich

$$C_6H_5\,CH\cdot CH\cdot CO_2H_5)$$
$$\quad\;\;|\quad\;\;|$$
$$\quad CH_3\;\;C_6H_5$$

50 g Phenylbromessigester, 36 g Acetophenon,
16 g Zink, 100 cm³ Xylol

wurden miteinander bis zum Sieden erhitzt, wobei bald eine sehr heftige Reaktion einsetzte. Das Gemisch färbte sich dunkelgrün und dann plötzlich unter Klärung braun, worauf es anfing zu knattern, wie wenn sich Wasser abspaltete. Im Kühlrohr zeigte sich eine Trübung der Flüssigkeit, während der Kolbeninhalt vollständig klar blieb. Etwa die Hälfte des Zinks war nicht verbraucht. Die Behandlung des Reaktionsproduktes war die schon früher angewandte. Aus der Sodalösung, die zum Entfernen der Schwefelsäure nach dem Zersetzen diente, konnten einige Gramm Phenylessigsäure ausgefällt werden.

Bei der Destillation im Vacuum wurden 21 g eines goldgelben Öls, das bei 190 – 197° (hauptsächlich bei 192—194°) unter 11 m Druck überging, isoliert. Bei einem analogen Versuch wurden 18 g vom gleichen Siedepunkt erhalten. Mehrmals destilliert, wurde schließlich ein immer noch gelbes Öl vom Siedepunkt 193—194° bei 11 mm Druck und 230° Badtemperatur isoliert.

Eine Analyse dieses Produkts gab folgende Werte:

0,1581 g Substanz lieferten 0,4667 g CO_2 und 0,1066 g H_2O entsprechend

$$C = 80{,}51\,\% \qquad H = 7{,}55\,\%;$$

berechnet für den Ester:

$$C_6H_5—COH(CH_3)—CH(C_6H_5)—COOC_2H_5$$

$$C = 76{,}01\ \%\quad H = 7{,}09\ \%.$$

Für den Ester $C_6H_5C(CH_3)=C(CH_3)—COOC_2H_5$

$$C = 81{,}16\ \%\quad H = 6{,}82\ \%.$$

Die Analysenresultate stimmen also mit den Werten von keinem dieser Körper überein, wohl aber mit den Werten für den hydrierten Ester:

$$C_6H_5CH(CH_3)—CH(C_6H_5)—COOC_2H_5$$

für welchen sie lauten:

$$C = 80{,}55\ \%,\quad H = 7{,}52\ \%.$$

Gefunden $C = 80{,}51\ \%,\quad H = 7{,}55\ \%.$

Verseifung dieses Esters:

Bildung der α Phenyl β methylhydrozimtsäure.

Der Ester vom Siedepunkt 193—194° bei 11 mm Druck wurde der Verseifung unterworfen: 15 g Ester wurden mit 75 cm^3 Kalilauge (25 cm^3 Kalilauge 1:1 + 50 H_2O) gekocht bis vollständige Lösung eingetreten war, welche nach ungefähr fünf Stunden eintrat. Dann wurde in Wasser gegossen und ausgefällt. Die Säure fiel schmierig aus. Sie wurde wieder in Soda gelöst, die Lösung filtriert und durch Schütteln mit Äther gereinigt. Unter Kühlung wurde wieder ausgefällt, wobei *13 g* rohe feste Säure erhalten wurden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin, woraus sie in kugeligen weißen

Aggregaten herauskommt, zeigte sie den konstanten *Schmelzpunkt 129°*.

Die Analysen lieferten folgende Ergebnisse:

I 0,1320 g Substanz gaben 0,3874 g CO_2 und 0,0779 g H_2O
II 0,1890 g Substanz gaben 0,5530 g CO_2 und 0,1134 g H_2O

entsprechend:

I C = 80,04 %, H = 6,60 %
II C = 79,80 %, H = 6,71 %

für die hydrierte Säure $C_6H_5\,CH(CH_3) - CH(C_6H_5) - COOH = C_{16}H_{16}O_2$

(Molekulargewicht 240,13)
wird berechnet:

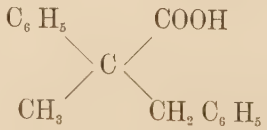
C = 79,96 % H = 6,72 %

während für die ursprünglich gesuchte Säure $C_{16}H_{14}O_2$ die entsprechenden Werte lauten:

C = 80,63 % H = 5,92 %.

Daß in der erhaltenen Säure die hydrierte Verbindung vorliegt, wird durch die Baeyersche Permanganatreaktion bestätigt: Die Lösung wurde nämlich auch nach längerem Stehen, ja sogar bei kurzem Erhitzen gar nicht entfärbt. Der Ester, aus dem durch Verseifung die Säure entstanden war, hatte, wie wir gesehen haben, die entsprechende Zusammensetzung gehabt.

Eine ähnlich konstituierte Säure ist in der Literatur[1]) beschrieben als Benzylhydratropasäure oder α Methyl α β Diphenylpropionsäure:



[1]) Ann. 250, 134 (1889).

Sie wurde aus Hydratropasäurenitril und Benzylchlorid und festem Natron erhalten und hat den Schmelzpunkt 126°.

Die von mir erhaltene Säure hingegen wäre der Entstehung nach als α Phenyl β methylphenylpropionsäure oder als α Phenyl β methylhydrozimtsäure aufzufassen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,CH\text{—}CH\text{—}COOH. \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \quad C_6H_5 \end{array}$$

Es wurden noch zwei Versuche durchgeführt, und zwar in *Cumol als Lösungsmittel,* als bei einer Temperatur von ca. 150—160°.

VIII. Versuch:

Bildung eines Körpers vom SP. 199°.

Es wurden angewandt:

25 g Phenylbromessigester,
15 g Acetophenon,
8 g Zink,
100 cm³ Cumol.

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Anwärmen sofort dunkelbraun, die Reaktion dauerte 5 Minuten ohne Erhitzen weiter, dann nach kurzem Erhitzen nochmals einige Zeit. Es wurde dann noch 1½ Stunden erhitzt, wobei wieder das Knattern auftrat. Von den 8 g Zink waren 4,3 g nicht verbraucht; da ein Überschuß von 1,5 g angewandt war, sind also ca. 3 g zu wenig zur Reaktion gekommen. Es wurde wieder mit Schwefelsäure zersetzt. Aus der Sodalösung, mit der gewaschen wurde, konnten wieder mehrere Gramm Säure ausgefällt werden, die als Phenylessigsäure identifiziert wurden. Es muß also bei der Reaktion eine Verseifung stattgefunden haben.

Bei der Vacuumdestillation wurden 14 g eines gelben aber klaren Öls erhalten, welches hauptsächlich bei 210° überging, außerdem noch etwa 5 g zwischen 220—240°, alles bei 13 mm Druck. Die erste Fraktion lieferte nach zweimaliger Rektifikation 6 g eines Öls, welches zwischen 196 bis 200° überging, häuptsächlich bei 199° und 11 mm Druck. Die Verseifung dieses Produkts blieb sehr unvollständig. Die Säure fiel teigig aus und konnte nicht rein gewonnen werden.

IX. Versuch:

Bildung eines Esters vom Siedepunkt 206—207° und einer Säure vom Schmelzpunkt 170°.

Beim zweiten Versuch mit Cumol bemerkte ich, daß aus der Lösung des zersetzten Produktes auf Ligroinzusatz ein brauner Körper sich ausschied. Es wurde deshalb die ganze Menge mit Ligroin versetzt, bis nichts mehr ausfiel, die Fällung abgenutscht und getrocknet. Dabei wurden 6—7 g eines braunen Körpers erhalten, der in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin leicht löslich war und bei ca. 60° schmolz. Bis jetzt konnte er nicht kristallisiert erhalten werden. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin kam er bei sehr langsamem Verdunsten wohl heraus, aber amorph. Bei einem Versuch, ihn im Vacuum zu destillieren, zersetzte er sich unter Ausstoßen von weißen Dämpfen. Ein gelbes Öl, welches in ganz geringer Menge überdestillierte, hatte stark brenzligen Geruch. Die Konstitution dieses Körpers konnte daher nicht festgestellt werden.

Von der Mutterlauge wurden Ligroin und Cumol abdestilliert und der Rückstand im Vacuum destilliert. Es wurden 13 g eines gelben Öls vom Siedepunkt 205—220°, welche hauptsächlich bei 217° und 12 mm Druck übergingen, isoliert; bei einer zweiten Destillation gingen 8,5 g, davon

zwischen 200 und 210°, über, die Hauptmenge bei 206—207°. Diese wurden 8 Stunden mit Kalilauge gekocht. Aber auch dann war noch nicht alles verseift. Es wurde in Wasser gegossen, ausgefällt, in Soda wieder gelöst, abfiltiert, Unverseiftes durch Ausschütteln mit Äther entfernt, die Lösung von Äther befreit, unter Eiskühlung ausgefällt, wobei weiße Flocken sich ausschieden. Diese wurden aber nach dem Ausfällen wieder klebrig, weshalb die gleiche Prozedur wiederholt wurde, wobei die Sodalösung mit Tierkohle gekocht wurde. Die wieder etwas weiche Säure konnte aus Ligroin kristallisiert erhalten werden. Nach wiederholtem Umkristallisieren zeigte sie den Schmelzpunkt *170°* und stellte ein weißes Pulver dar, welches gegen Permanganat in Sodalösung beständig war. Also liegt auch hier wieder eine gesättigte Säure vor.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I 0,1192 g Säure gaben 0,3472 g CO_2 und 0,0778 g H_2O
II 0,1456 g Säure gaben 0,4274 g CO_2 und 0,0922 g H_2O

entsprechend:

I C = 79,44% H = 7,30%
II C = 80,06% H = 7,09%.

Daraus berechnet sich O = 12,04% und das Verhältnis der Komponenten:

8,85 C : 9,5 H : 10.

Da eine Säure vorliegt, müssen mindestens 2 O angenommen werden; unter dieser Voraussetzung ergibt sich als Bruttoformel:

$C_{18}\ H_{19}\ O_2$.

Mehr läßt sich über die Substanz einstweilen nicht sagen.

Von den erhaltenen Körpern ließen sich also folgende erkennen:

1. der Diphenylbernsteinsäureäthylester,
2. der Phenylessigsäureester,
3. die Phenylessigsäure,
4. der α Phenyl β phenylmethylpropionsäureester

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - COO\,C_2H_5$$

vom Siedepunkt 193—194° bei 11 mm Druck,

5. die zugehörige α Phenyl β phenylmethylpropionsäure

$$C_6H_5\,\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

vom Schmelzpunkt 129°.

Aber auch bei den beiden letzten Körpern tauchten wieder Zweifel über ihre Konstitution auf, als bei der Kondensation des Phenylbromessigesters mit Benzophenon statt Acetophenon ein Ester von der gleichen Siedetemperatur und eine Säure von ungefähr dem gleichen Schmelzpunkt und vollständig gleicher Zusammensetzung erhalten wurde. Ich lasse die Versuche mit Benzophenon hier folgen.

3. Versuche, Phenylbromessigester unter Mitwirkung von Zink mit Benzophenon zu kondensieren.

Bildung folgender Körper:

1. Ester vom Siedepunkt 193—195° bei 12 mm Druck.
2. Säure daraus vom Schmelzpunkt 123—125°.
3. β Benzpinakolin.
4. Ester vom Siedepunkt 195—196° bei 11 mm Druck.

I. Versuch:

Bildung des Esters vom Siedepunkt 193—195° bei 11 mm Druck und der Säure vom Schmelzpunkt 123—125°.

50 g Phenylbromessigester
16 g Zink
30 g Benzophenon
100 cm³ Xylol

wurden erhitzt, bis die Reaktion eintrat, welche sehr heftig wurde. Nachdem sie nachgelassen hatte, wurde noch kurze Zeit gekocht und darauf zersetzt. Von den 16 g Zink erhielt ich 9 g unverändert zurück. Bei der Vacuumdestillation wurden drei Fraktionen aufgefangen:

I. eine farblose Flüssigkeit von 160—173°,
II. gelbes Öl von 180–190°.

Aus dieser Fraktion kristallisierten 7,5 g Benzophenon aus.

III. gelbes Öl von 190—205°

alles bei 12 mm Druck.

Die erste Fraktion lieferte bei Redestillation einige Gramm Flüssigkeit vom Siedepunkt 130° nach Phenylessigsäure riechend und ebensoviel vom Siedepunkt 150—170°.

Die zweite Fraktion 12 g bestand wie schon bemerkt aus 7,5 g Benzophenon und einer überstehenden klaren Flüssigkeit, die bei der Redestillation ohne konstanten Siedepunkt überging zwischen 170 und 190°.

Die dritte Fraktion lieferte beim Rektifizieren 15 g eines gelben Öls, das bei 193—195° bei 12 mm Druck überging, also genau bei derselben Temperatur wie der Ester aus Acetophenon.

Dieses Produkt wurde *verseift:*

11 g Ester wurden mit 60 cm^3 KOH (20 cm^3 Kalilauge 1:1 + 40 H_2O) mehrere Stunden gekocht, wobei jedoch die Verseifung unvollständig blieb. Dann wurde ausgefällt, wieder in Soda gelöst, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde ausgeäthert, dann mit Säure versetzt, worauf eine teigige Säure ausfiel, die auch bei zweitägigem Stehen nicht fest wurde. Nach mehrmaligem Lösen und Ausfällen und Stehenlassen wurde sie hart, und zwar wurden 7 g rohe Säure erhalten, welche aus Ligroin in kugeligen Aggregaten kristallisierte, bei 123° zu erweichen begann und bei 125° klar geschmolzen war.

Die *Analyse* dieses Produkts ergab:

I 0,1780 g Substanz lieferten 0,5197 g CO_2 und 0,1051 g H_2O

II 0,1792 g Substanz lieferten 0,5255 g CO_2 und 0,1070 g H_2O

entsprechend:

$$\text{I} \quad C = 79{,}63\,\% \quad H = 6{,}61\,\%,$$

$$\text{II} \quad C = 79{,}97\,\% \quad H = 6{,}68\,\%.$$

Für die erwartete Säure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{COH}} - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - COOH \qquad = C_{21}H_{18}O_3 \end{array}$$

berechnen sich:

Molekulargewicht = 318,14

$$C = 79{,}21\,\% \quad H = 5{,}70\,\%.$$

Die Identität meiner Säure mit dieser ist bei der großen Differenz im Wasserstoffgehalt kaum anzunehmen.

Für die ungesättigte Säure:

$$\begin{array}{lll} C_6H_5C & = C - COOH & \\ | & | & \\ C_6H_5 & C_6H_5 & = C_{21}H_{16}O_2 \end{array}$$

(Molekulargewicht 300,13)

lauten die entsprechenden Werte:

$$C = 83{,}96\,\% \qquad H = 5{,}37\,\%.$$

Außer diesen großen Abweichungen in der Zusammensetzung schloß auch das Ergebnis der Permanganatprobe die Identität aus; die vorliegende Säure erwies sich als vollständig gesättigt. Es kommt nun noch die hydrierte Säure in Frage

$$\begin{array}{llll} C_6H_5CH & - CH & - COOH & \\ | & | & & \\ C_6H_5 & C_6H_5 & & = C_{21}H_{18}O_2 \end{array}$$

Molekulargewicht = 302,13

$$C = 83{,}40\,\% \qquad H = 6{,}01\,\%.$$

Damit ist auch die Identität mit dieser Säure ausgeschlossen.

Auffallenderweise stimmen die erhaltenen Analysenzahlen fast genau mit denen überein, die für die aus Acetophenon erhaltene Säure vom FP 129° erhalten wurden:

$$C = 80{,}04 \text{ und } 79{,}80\,\% \qquad H = 6{,}60 \text{ und } 6{,}71\,\%.$$

Für die Säure aus Benzophenon FP 125°

$$C = 79{,}63 \text{ und } 79{,}97\,\% \qquad H = 6{,}61 \text{ und } 6{,}68\,\%.$$

Diese Übereinstimmung in der Zusammensetzung, die kleine Differenz in den Schmelzpunkten, und die Übereinstimmung der Siedepunkte der Ester machen eine Identität der beiden Säuren sehr wahrscheinlich. Das Vorliegen eines Versehens, daß statt Benzophenon ebenfalls Acetophenon angewandt worden wäre, schließt das zurückerhaltene Benzophenon aus.

II. Versuch:

Bildung von β Benzpinakolin und eines Esters vom Siedepunkt 195—196° bei 11 mm.

30 g Phenylbromessigester,
20 g Acetophenon,
8 g Zink,
100 cm^3 Xylol

wurden erhitzt bis zum Eintritt der Reaktion, welche sehr heftig war. Nach etwa 5 Minuten wurden *Dämpfe ausgestoßen, welche sauer reagierten und nach Bromwasserstoff rochen.* Nach weiteren 3 Minuten hörten diese wieder auf. Bei weiterem Erhitzen wurde das Gemisch klar und hellgelb, während es vorher grün und trüb gewesen war. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugefügt, worauf sich Kristalle ausschieden. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure vermehrte sich die Ausscheidung. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und getrocknet (ca. 7 g). Nach Verdunsten des Xylols wurden noch 2—3 g erhalten. Das rohe Produkt hatte den Schmelzpunkt 180°. Es erwies sich als schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol, auch wenig löslich in heißem Ligroin; dagegen leicht löslich in heißem Eisessig und in Chloroform. Aus Chloroform umkristallisiert, wurde es in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 182° erhalten, ebenso aus Chloroform und Ligroin gemischt, sowie Eisessig. In der Annahme, einen Ester vor mir zu haben, versuchte ich die Verseifung. Bei stundenlangem Kochen mit wässeriger Kalilauge ging keine Spur in Lösung. Darauf versuchte ich die Behandlung des Körpers mit methylalkoholischem Kali:

2,3 g der Substanz wurden mit 50 cm^3 methylalkoholischem Kali (1 KOH + 2 CH_3 OH) 11 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Beim Verdünnen

mit Wasser fiel jedoch der größte Teil wieder aus. Die Substanz wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet und wog dann 1,7 g. Sie schmolz zwischen 90—100°, also viel tiefer als der ursprüngliche Körper (FP 182°). Aus Ligroin wurden prachtvolle Nadeln erhalten, die bei 94° schmolzen.

Die Analyse ergab:

0,1122 g Substanz gaben 0,3830 g CO_2 und 0,0644 g
entsprechend: C = 93,10 % H = 6,42 %.

Schmelzpunkt und Zusammensetzung, sowie das Aussehen stimmen mit denen von *Triphenylmethan* überein: Schmelzpunkt 93°; Zusammensetzung:

C = 93,39 % H = 6,60 %.

Die abfiltrierte alkoholische Lösung wurde eingedampft und angesäuert, worauf eine Ausscheidung von weißen Kristallen eintrat. Es wurde ausgeäthert, der Äther verdunstet, worauf eine kristallinische Masse zurückblieb, die sehr angenehm vanillinartig roch und ca. 0,5 g wog. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde sie in prächtigen Nadeln, zum Teil auch in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 121° schmolzen. Der Geruch war beinahe verschwunden. Erhitzt, sublimierte die Substanz. Meine Vermutung, es könnte Benzoesäure sein, bestätigte die Analyse:

0,1002 g Substanz gaben 0,2542 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
Gefunden: C = 69.19 % H = 5,20 %.
Berechnet: C = 68,85 % H = 4,92 %.

Triphenylmethan und Benzoesäure entstehen in quantitativer Ausbeute beim *Kochen von β Benzpinakolin mit methylalkoholischem Kali:*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5—C—CO—C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5—CH \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5\,COOH.$$

β Benzpinakolin schmilzt laut Literatur bei 181° und besitzt die bei meinem Körper beobachteten Löslichkeitsverhältnisse und Aussehen. Daß in der Tat β Benzpinakolin vorliegt, bestätigt noch die Analyse:

0,1582 g Substanz gaben 0,5198 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

Gefunden: C = 89,61 % H = 5,91 %.

Berechnet: C = 89,61 % H = 5,79 %.

Seine Entstehung erklärt sich leicht aus der Reduktion des Benzophenons mit Zink.

Aufarbeitung der Mutterlauge:

Die von dem ausgefallenen Körper abgesaugte Lösung wurde langsam eingedunstet und der Rückstand durch Asbest abgesaugt; auf dem Filter blieben einige Gramm eines Kristallbreis, der im wesentlichen aus β Benzpinakolin bestand. Die Mutterlauge wurde im Vacuum abdestilliert:

I. 6 g gingen über von 120—180°
II. 15 g gingen über von 180—212° } bei 19 mm.
III. 3 g gingen über von 212—230°

Bei der zweiten Destillation der zweiten Fraktion gingen 4 g zwischen 180 und 190° über, 8 g zwischen 190 und 200° bei 11 mm.

Bei einer nochmaligen Destillation des höher siedenden Teils konnten 4 g bei 195—196° unter 11 mm Druck aufgefangen werden. (Siedetemperatur des beim ersten Versuch erhaltenen Esters 193—195° unter 12 mm Druck.)

Die Analysen dieser Fraktion ergaben:

I 0,1950 g Substanz gaben 0,5748 g CO_2 und 0,1268 g H_2O

II 0,2064 g Substanz gaben 0,6114 g CO_2 und 0,1360 g H_2O

entsprechend C = 80.39 % I, 80,79 % II; H = 7,28 I, 7,37 % II.

Für den gesuchten Oxyester: (Triphenylmilchsäureester)

$$\begin{array}{lll} C_6H_5\,COH & - CH & - COO\,C_2H_5 \\ \quad | & \quad | & \\ \quad C_6H_5 & \quad C_6H_5 & \end{array} = C_{23}H_{22}O_3$$

ist berechnet:

$C = 79{,}73\ \%$ $\qquad$ $H = 6{,}41\ \%$

für den Ester:

$$\begin{array}{lll} C_6H_5\,C & = C & - COOC_2H_5 \\ \quad | & \ \ | & \\ \quad C_6H_5 & C_6H_5 & \end{array} = C_{23}H_{20}O_2$$

Molekulargewicht = 328,16

$C = 84{,}10\ \%$ $\qquad$ $H = 6{,}14\ \%$

für den hydrierten Ester:

$$\begin{array}{lll} C_6H_5\,CH & - CH & - COO\,C_2H_5 \\ \quad | & \ \ | & \\ \quad C_6H_5 & C_6H_5 & \end{array} = C_{23}H_{22}O_2$$

Molekulargewicht: 330,18

$C = 83{,}59\ \%$ $\qquad$ $H = 6{,}72\ \%$.

Der vorliegende Ester ist also mit keinem dieser Körper identisch, merkwürdigerweise stimmen auch hier die Zahlen auffallend mit denen überein, die für den Ester aus Acetophenon vom Siedepunkt 193—194° gefunden wurden.

$C = 80{,}51\ \%$ $\qquad$ $H = 7{,}55\ \%$

(für den Ester aus Benzophenon Siedepunkt 195°

$C = 80{,}39\ \%$ $\qquad$ $H = 7{,}28\ \%$

$80{,}79\ \%$ $\qquad$ $H = 7{,}37\ \%$)

Die Zusammensetzung des Esters entspricht also der daraus entstehenden Säure und dadurch wird die Identität der bei Kondensation von Acetophenon und Benzophenon mit Phenylbromessigester entstandenen Ester und Säuren sehr

wahrscheinlich. Wieso aber die gleichen Produkte entstehen können, ist mir noch rätselhaft; denn es müßte doch eine Phenyl- durch eine Methylgruppe ersetzt worden sein, oder aber die Körper besitzen überhaupt eine ganz andere Konstitution und die Zusammensetzung würde nur zufällig auf den α Phenyl β methylphenylpropionsäureester resp. Säure.

4. Darstellung der Triphenylmilchsäure

$$C_6H_5\,COH—CH—COOH$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\;\; |$$
$$\qquad\qquad C_6H_5\;\; C_6H_5$$

nach Paternò und Chieffi,

und des Triphenylmilchsäureesters.

Der bei Kondensation von Phenylbromessigester und Benzophenon erhaltene Ester kann auch deswegen nicht Triphenylmilchsäureester sein, weil dieser letztere ein fester wohlkristallisierter Körper ist, zu dem ich auf folgendem Wege gekommen bin:

Die Oxysäure $C_6H_5\,COH—CH—COOH$ Triphenylmilchsäure
$\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\;\; |$
$\qquad\qquad\qquad C_6H_5\;\; C_6H_5$

ist schon dargestellt worden: E. Paternò [1]) und G. Chieffi haben sie durch direkte Synthese aus Benzophenon und Phenylessigsäure im Sonnenlicht erhalten. Über die Ausbeute geben sie keine Auskunft. Ich habe ihre Versuche nachgemacht: In 4 Einschmelzröhren wurden je 40 g Benzophenon mit 40 g Phenylessigsäure und 30—40 g Benzol von Mitte Mai bis Ende November 1911, also in einem der sonnenreichsten Sommer des letzten Jahrzehnts, auf dem Dache des Laboratoriums dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es wurden ca. 30 g rohe Säure

[1]) Gazetta chim. it. XL, II 135 (1904).

erhalten, die nach dem Umkristallisieren ca. 25 g vom Schmelzpunkt 207° gaben. Theoretisch sollten 240 g Benzophenon 418 g Triphenylmilchsäure liefern. Die Ausbeute, welche also ca. 6 % beträgt, muß als sehr gering bezeichnet werden. Es wurde versucht, durch Wasserabspaltung die Triphenylacrylsäure darzustellen und zu diesem Zwecke die Triphenylmilchsäure mit Ameisensäure gekocht. Beim Gießen in Wasser wurden Öltropfen abgeschieden, die allmählich fest wurden. Aus Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich sind, umkristallisiert, wurden schöne gelbe harte Kristalle vom Schmelzpunkt 68° erhalten, welche wahrscheinlich aus Phenylstilben[1])

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}C = CH, \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; C_6H_5 \;\; C_6H_5 \end{array}$$

entstanden durch gleichzeitige Wasser- und Kohlendioxydabspaltung, bestehen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,COH\text{—}CH\text{—}COOH \\ \qquad\;\; | \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; C_6H_5 \;\; C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\,C = CH + CO_2 + H_2O \\ \qquad\;\; | \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; C_6H_5 \;\; C_6H_5 \end{array}$$

Eine sichere Identifizierung war der geringen Menge wegen nicht möglich.

Mit dem Rest des Materials habe ich versucht, den Ester darzustellen. Die Säure wurde in das Silbersalz verwandelt und dieses mit Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol im Einschlußrohr drei Stunden auf 100° erwärmt. Der Ester wurde dann mit Äther aus dem Reaktionsprodukt ausgezogen und dieser verdampft. Der Ester kristallisierte schön aus und zeigte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°. Es stand

---

[1]) B. **37**, 1431 (1904).

mir leider nur noch sehr wenig davon für die Analyse zur Verfügung, so daß diese kein gutes Resultat zeigt:

0,0486 g Subtanz gaben 0,1396 g CO_2 und 0,0300 g H_2O

Gefunden C = 78,34 % H = 6,90 %.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3$ (Molekulargewicht 346,18)

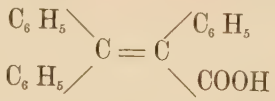
C = 79,73 % H = 6,41 %.

Vielleicht war die Analysensubstanz auch noch nicht genügend rein.

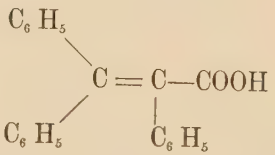
Ich habe ferner versucht, die Synthese der Triphenylmilchsäure statt im Sonnenlicht in der Wärme durchzuführen und zu diesem Zweck Benzophenon und Phenylessigsäure im zugeschmolzenen Rohr während zwei Tagen auf 130° erhitzt, doch hatte sich keine Triphenylmilchsäure gebildet.

5. Darstellung der Triphenylacrylsäure nach Heyl und Victor Meyer.

Eine Triphenylacrylsäure von der Formel:



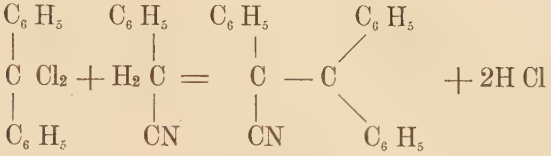
also isomer der von mir gesuchten Säure:



ist schon bekannt. Sie wurde von Heyl und V. Meyer[1]) erhalten durch Erhitzen von Phenylessigsäureester mit Benzophenonchlorid im offenen Gefäß. Ich habe sowohl mit dieser

[1]) B. 28, 1799.

Methode schlechte Erfolge erzielt als mit der von V. Meyer[1]), welcher die Säure aus Benzophenonchlorid über das Nitril und Amid erhielt:



Das Nitril wurde mit alkoholischem Kali in das Amid verwandelt und dieses nach Bouveault in die Säure.

Die Ausbeute an Nitril war sehr schlecht. Ich habe versucht, die Kondensation von Phenylessigsäureester mit Benzophenonchlorid durch kondensierende Mittel zu erleichtern, jedoch ohne Erfolg.

---

[1]) B. **28**, 2783.

IV. Teil.

Versuche zur Darstellung des Acrylsäurementhylesters.

Theoretisches.

E. Busolt (Diss. Basel 1909) hat eine Reihe von Menthylestern aliphatischer Säuren dargestellt zwecks optischer Untersuchung, unter andern auch den der Methacrylsäure. Es fehlte in der Reihe noch jener der Acrylsäure. Ich habe versucht, diesen Körper auf dem gleichen Wege darzustellen, den Busolt zur Bereitung des Methacrylsäurementhylesters benutzte, nämlich durch Bromwasserstoffabspaltung aus α Brompropionsäurementhylester, welcher leicht erhältlich ist. β Jodpropionsäure, welche leichter Halogenwasserstoff abspaltet, ist ziemlich teuer und ihr Chlorid zersetzt sich leicht bei der Destillation. Zur Darstellung des Brompropionsäurementhylesters benutzte ich die Methode Rupes [1]), d. h. Einwirkung des Säurebromids auf das Menthol bei Anwesenheit von Pyridin in Benzollösung, welche Methode für den vorliegenden Fall etwas verändert werden mußte.

Zur Abspaltung von Halogenwasserstoff wandte ich verschiedene Basen an: Anilin, Pyridin, Chinolin, Kaliumacetat. Es wurden aber stets andere als der gewünschte Körper erhalten, so bei der Abspaltung mit Anilin eine sehr hoch siedende, wohlkristallisierte Substanz, welche wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt darstellt, bei dem Abspaltungsversuch mit Pyridin ein Anlagerungsprodukt desselben an den Brompropionsäureester.

[1]) Ann. **327**, 171 (1903).

Experimentelles.

1. Darstellung des Menthylesters der α Brompropionsäure

$CH_3\ CHBr\ COO\ C_{10}\ H_{19}$.

Diesen Ester habe ich erhalten durch Umsetzung des α Brompropionsäurebromids mit Menthol unter Mitwirkung von Pyridin in Benzollösung. Das Bromid wurde nach Weinigs[1]) Vorgang nach dem Bromierungsverfahren von Hell-Volhard-Zelinsky aus Propionsäure dargestellt. Es zeigte sich, daß bei gewöhnlichem Druck eine Destillation ohne Zersetzung nicht möglich ist. Ich habe das Rohbromid deshalb im Vacuum destilliert und das α Brompropionsäurebromid als wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 54° bei 20 mm Druck erhalten.

Die *Veresterung mit Menthol* verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3\ CHBr\ COBr + C_{10}\ H_{19}\ OH + C_5\ H_5\ N =$$
$$CH_3\ CHBr\ COO\ C_{10}\ H_{19} + C_5\ H_5\ N\ H\ Br.$$

Sie bereitete einige Schwierigkeiten. Ich habe zuerst nach der Vorschrift einen Überschuß von Pyridin angewandt und nach vollendetem Eintragen des Bromids noch schwach erwärmt. Beides erwies sich als unnötig, ja sogar sehr schädlich. Das Reaktionsprodukt färbte sich beim Erwärmen dunkelbraun bis schwarz und nach Abtreiben des überschüssigen Menthols mit Wasserdampf blieb nur sehr wenig Ester

[1]) Ann. **280**, 247 (1894).

übrig. Die Ausbeute war minim. Bedeutend besser verlief die Veresterung, als folgendermaßen verfahren wurde:

80 g Menthol und

40 g Pyridin (rein) wurden in

50 cm^3 trockenem Benzol gelöst und dazu

108 g Brompropionsäurebromid ebenfalls in Benzollösung unter beständigem Schütteln langsam zugetropft. Es schied sich sofort bromwasserstoffsaures Pyridin ab. Wenn sich die Mischung erwärmte, wurde noch etwas mit Benzol verdünnt. Das Gemisch färbte sich auf diese Weise nur ganz schwach gelblich. Nachdem alles Bromid eingetragen war, wurde noch einige Zeit stehen gelassen und dann das Gemisch in Wasser gegossen. Die Benzolschicht wurde abgehoben, mit Säure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und die Lösung mit Wasserdampf behandelt bis kein Menthol mehr überging; der zurückgebliebene Ester wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung geschüttelt, um freie Säure zu entfernen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde im Vacuum destilliert, dabei konnten 114 g Brompropionsäurementhylester erhalten werden, welche bei *146 -147°* unter *10 mm Druck* übergingen. Die Ausbeute betrug demnach 78 % der theoretisch möglichen. Eine wiederholt destillierte Analysenfraktion ging konstant bei 147° unter 10 mm über. Der Ester stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar, welche schwerer ist als Wasser.

Die Analyse ergab:

0,1660 g Substanz lieferten 0,1058 g Ag Br.

Gefunden: 27,12 %,

Berechnet: 27,45 %.

2. Versuche, Bromwasserstoff abzuspalten.

a) *mittels Anilin.*

40 g Menthylester wurden mit
60 g Anilin in
100 cm^3 Toluol

ca. 3—4 Stunden erhitzt, wobei eine starke Ausscheidung von Anilinsalz stattfand. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Wasser gegossen, die Benzolschicht abgehoben, mit Säure geschüttelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen, getrocknet und im Vacuum destilliert. Es wurden 23 g einer dicken Flüssigkeit erhalten, welche bei 207—208° unter 12 mm Druck überging und beim Stehen stearinartig erstarrte. Nach zweimaligem Rektifizieren ging die Substanz konstant *bei 207° und 10 mm Druck* über. Nach einigen Tagen war sie vollkommen fest und hart geworden.

Die Analyse ergab:

0,1784 g Substanz lieferten 0,4904 g CO_2 und 0,1506 g H_2O,
0,1694 g Substanz lieferten 0,4673 g CO_2 und 0,1474 g H_2O.

Gefunden: I C = 74,97 % H = 9,44 %
II C = 75,24 % H = 9,73 %.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_2$, Molekulargewicht: 210,18
C = 74,22 % H = 10,55 %.

Der Körper enthielt also zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff, was kaum auf Rechnung von Analysenfehlern zu setzen ist. Ich vermutete nun, es könnte Anilin darin enthalten sein. In der Tat wurde bei der bekannten Stickstoffprobe eine starke Fällung von Berlinerblau erhalten. Deshalb wurde versucht, durch Umkristallisieren die Substanz zu reinigen. Aus verdünntem Alkohol wurde sie in prachtvollen großen farblosen Nadeln erhalten, welche nach vier-

maligem Umkristallisieren den konstanten *Schmelzpunkt 79°* zeigten. Aber auch jetzt gab die Substanz noch deutlich die Berlinerblaureaktion und die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1571 g Substanz gaben 0,4314 g CO_2 und 0,1378 g H_2O

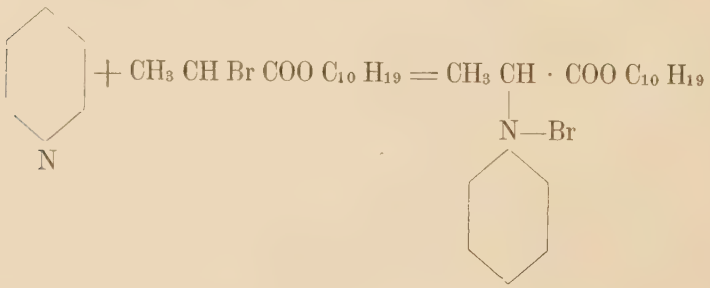
Gefunden C = 74,72 %	H = 9,81 %
Berechnet C = 74,22 %	H = 10,55 %.

Die Substanz ist also noch nicht rein, und es fragt sich, ob sie durch Umkristallisieren rein zu erhalten ist. Jedenfalls liegt ein Polymerisationsprodukt vor, denn der Siedepunkt des normalen Acrylsäurementhylesters müßte etwa 100° tiefer liegen.

b) Wir versuchten darauf die *Abspaltung mit Pyridin.*

15 g Ester wurden mit 5 g Pyridin in 50 cm^3 Toluol ca. zwei Stunden erhitzt. Die Lösung trübte sich und nach dem Erkalten schied sich ein reichlicher Kristallbrei ab. Dieser wurde für bromwasserstoffsaures Pyridin gehalten und das ganze Reaktionsprodukt wie bei der Abspaltung mit Anilin behandelt. Wer beschreibt mein Erstaunen, als nach dem Abdestillieren des Toluols absolut nichts übrig blieb. Das Toluol wurde mehrmals unter Anwendung eines Aufsatzes rektifiziert, ging aber ganz genau bei seinem Siedepunkt über. Der Versuch wurde nochmals wiederholt, diesmal aber die ausgeschiedene Masse abgesaugt und getrocknet. Bei der Untersuchung zeigte es sich, daß es kein bromwasserstoffsaures Pyridin war, denn beim Zugeben von Soda wurde schon in der Kälte reichlich Menthol abgeschieden. Beim Erhitzen entwichen Dämpfe von Pyridin. Beides, Pyridin und Menthol, ist also in dem Produkt enthalten. Aus der Mutterlauge schieden sich noch reichlich Kristalle, schöne schlanke Nadeln aus. Doch eignet sich Toluol nicht gut zum Umkristallisieren. Die Substanz schmilzt bevor sie sich löst

und die Kristalle werden nicht farblos erhalten. Besser ist es, sie in Chloroform zu lösen, worin sie leicht löslich sind, und Äther hinzuzufügen, worauf die Substanz in farblosen Nädelchen ausfällt. Einen scharfen Schmelzpunkt hat die Substanz nicht. Sie wird zwischen 100 bis 115° weich, bei 115° war alles geschmolzen. Ich vermute, das Pyridin habe sich angelagert, indem der Stickstoff fünfwertig wurde, nach der Gleichung:



Für diese Annahme spricht die Wasserlöslichkeit und Schwerlöslichkeit in Äther. Eine Analyse ergab folgende Werte: 0,2422 g Substanz gaben:

8 cm³ N; T = 19°, P = 740 mm, also N = 3,68%

berechnet für $C_{18} H_{28} O_2 Br$ (= 370,15 Molekulargewicht)

N = 3,78%.

Das Brom wurde nur qualitativ bestimmt.

c) Es wurden auch Versuche mit *Chinolin* durchgeführt, jedoch ohne zum Ziele zu kommen.

d) Schließlich wurde versucht, die Abspaltung mit *Kaliumacetat* vorzunehmen.

5 gr Ester in absolut alkoholischer Lösung wurden mit einer Lösung von *Kaliumacetat* in absolutem Alkohol versetzt, und auf dem Babotrichter erhitzt, worauf sich aus der anfangs klaren Lösung bald reichlich Kaliumbromid aus-

schied. Dann wurde in Wasser gegossen, worauf ein farbloses Öl ausfiel, das in Äther aufgenommen wurde. Nachdem dieser verdunstet war, wurde auf den Halogengehalt geprüft. Da noch Brom nachgewiesen werden konnte, wurde noch einmal mit frischem Kaliumacetat gekocht, wobei jedoch keine Abscheidung mehr zu sehen war. Es wurde wieder gleich verfahren wie vorher und vermittelst Destillation ein farbloses Öl vom Siedepunkt 144,5°—145,5° bei 11 mm Druck erhalten, welches leider noch etwas halogenhaltig war. Es wurde auch versucht, den Bromwasserstoff durch Destillation über Silberpulver herauszubringen, doch ohne Erfolg.

Es wurde auch versucht, von der β Jodpropionsäure auszugehen, da das β ständige Halogen leichter abspaltbar ist; doch zeigte es sich, daß das Chlorid, welches zur Darstellung des Esters dienen sollte, sich bei der Destillation sehr leicht zersetzt. Ich habe deshalb von weitern Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Darstellung des α β Dimethyl β phenylmilchsäureäthylesters.

2. Darstellung des α β Dimethylzimtsäureäthylesters.

3. Darstellung der α β Dimethylzimtsäure; diese wurde in zwei isomeren Formen erhalten: in einer flüssigen und einer festen Form.

4. Das Verhalten der beiden Modifikationen beim Erhitzen wurde eingehend untersucht:

Die flüssige Säure spaltet leichter Kohlendioxyd ab als die feste; sie ist als cis-Form aufzufassen.

5. Darstellung des Menthylesters der α β Dimethylzimtsäure.

6. Darstellung des α β Dimethylzimtsäuredibromids.

7. Darstellung des Hydrochlorids der Dimethylzimtsäure: α β Dimethyl- β phenyl- β chlorpropionsäure.

8. Darstellung der Hydro- α β dimethylzimtsäure.

9. Darstellung des α β Dimethyl- β tolylmilchsäureäthylesters.

10. Darstellung des α Dimethyl- β tolylacrylsäureäthylesters.

11. Darstellung der α β Dimethyl- β tolylacrylsäure.

12. Darstellung der α β Dimethyl- β tolylpropionsäure.

13. Bei der Kondensation von Phenylbromessigsäureester und Acetophenon mit Hilfe von Zink wurden statt des erwarteten Oxyesters andere gesättigte Ester erhalten, worunter wahrscheinlich der α β Phenyl- β methylpropionsäureäthylester. Die meisten dieser Körper konnten zu den entsprechenden Säuren verseift werden.

14. Die Kondensation von Phenylbromessigester mit Benzophenon lieferte ebenfalls andere als die erwarteten Körper. Sie stimmten z. B. in der Zusammensetzung mit solchen überein, die bei der Kondensation mit Acetophenon erhalten wurden.

15. Es wurde auch die Bildung von β Benzpinakolin beobachtet.

16. Darstellung des α Bromproprionsäurementhylesters.

17. Beim Erhitzen mit Pyridin bildet dieser Ester ein Anlagerungsprodukt.

18. Beim Erhitzen mit Anilin wurde ein hochsiedendes, wohl krystallisiertes Produkt erhalten, welches wahrscheinlich ein nicht ganz reines Polymerisationsprodukt des Acrylsäurementhylesters darstellt.

Curriculum vitae.

Ich, Wilhelm Heinrich Steiger, wurde am 11. Mai 1887 in Markirch im Elsaß als Sohn des Kaufmanns Heinrich Steiger und seiner Gattin Maria Margaretha Goetz von Basel geboren. Ich besuchte die dortige Realschule und legte 1902 als Abschluß des Unterrichts an dieser Anstalt die Prüfung ab, welche in Deutschland zum Dienste als Einjährig-Freiwilliger berechtigt. Darauf bezog ich das Obere Gymnasium in Basel und erwarb im Jahre 1906 die Maturität. Nach einem Aufenthalt in England begann ich das Studium der Chemie an der Eidgenössischen technischen Hochschule in Zürich. 1910 wurde mir auf Grund des bestandenen Examens das Diplom als technischer Chemiker erteilt. Zum Abschluß des Studiums ließ ich mich an der Universität Basel immatrikulieren, in deren chemischer Anstalt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rupe diese Arbeit entstanden ist; auf Grund derselben habe ich im Frühjahr 1914 promoviert. Gegenwärtig stehe ich im Dienste der Chemischen Fabrik Flora in Dübendorf bei Zürich.

Ich besuchte die Vorlesungen folgender Herren Dozenten: in Zürich: Privatdozent Dr. Berl, Prof. Dr. Boßhard, Prof. Dr. Cérésole, Prof. Dr. Grandmongin, Prof. Dr. Grubenmann, Prof. Dr. Hartwich, Prof. Dr. Heim, Prof. Dr. Keller, Prof. Dr. Lorenz, Prof. Dr. Roth, Prof. Dr. Rudio, Prof. Dr. Schmidlin, Prof. Dr. Treadwell, Prof. Dr. Weiß, Prof. Dr. Willstätter. In Basel: Prof. Dr. Fichter, Prof. Dr. Hagenbach, Prof. Dr. Rupe.

Allen diesen Herren danke ich aufs wärmste für die Förderung, die ich von Ihnen erfahren habe.